SÉRIE A, N· 4636
N· D'ORDRE
5483

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES APPLIQUÉES

PAR

LUONG THE MAN
Ingénieur E.N.S.C.B.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la synthèse, des propriétés physico-chimiques et chimiques des acides aliphatiques saturés ramifiés en α

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 29 juin 1965 devant la Commission d'examen

M. J. WIEMANN — Président

Mlle M. JOSIEN, M. C. PAQUOT — Examinateurs

Paris 1965

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546824_0063

SÉRIE A, N· 4636
N· D'ORDRE
5483

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES APPLIQUÉES

PAR

LUONG THE MAN
Ingénieur E.N.S.C.B.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la synthèse, des propriétés physico-chimiques et chimiques des acides aliphatiques saturés ramifiés en α

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 29 juin 1965 devant la Commission d'examen

M. J. WIEMANN — Président

Mlle M. JOSIEN, M. C. PAQUOT — Examinateurs

Paris 1965

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen M. ZAMANSKY

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure
	PRENANT	T Anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T Chimie Organique
	WYART	T Minéralo & Cristallo
	TEISSIER	T Zoologie
	MANGENOT	T Biologie végé. (Orsay)
	AUGER	T Physique quantique et relativité
	MONNIER	T Physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T Physique ENS
	CARTAN	T Mathématiques ENS
	LAFFITTE N.	T Chimie générale
	COULOMB	T Physique du globe
Mlle	COUSIN	T Biologie animale SPCN
	CHRETIEN	T Chimie minérale
	BOCQUET	T Zoologie
	KASTLER	T Physique ENS
	EPHRUSSI	T Génétique
	RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédiment (Orsay)
	GAUTHERET	T Biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T Recherches Physiques
	TOHMAS A	T Biologie cellulaire
	ARNULF	T Optique appliquée
	MORAND	T Physique enseignement
	SOLEILLET	T Physique PCB
	PORTIER	T Mécanique exp. des fluides
	DRACH	T Zoologie
	QUENEY	T Météo & Dynamique atmos.
	GALLIEN	T Embryologie
	EICHORN	T Botanique
	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie physique
	THELLIER	T Physique du globe
	L'HERITIER	T Biologie générale Orsay
	GRIVET	T Radioélectricité Orsay
	PONCIN	T Mécanique générale
	DU BREIL	T Arith & Théorie des nombres
	QUELET	T Chimie organique
	GAGNIARD	T Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T Micropaléontologie
	JUNG	T Géologie
	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.
	WIEMANN	T Chimie organ. & struc.
	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)
	VASSY	T Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T Théorie physique
	AMIEL	T Chimie générale
	HOCART	T Minéralo. & Cristalo.
	MATHIEU J. P.	T Physique optique
	COUTEAUX	T Cytologie
	MAY	T Zoologie
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T Biologie végétale marine
	GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
	JOST	T Physiologie comparée
	FORTET	T Calcul des probabilités et Phys. Mathém
	SCHWARTZ	T Calcul diff. & Intégral
	CHOUARD	T Physiologie végétale
	MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.)
	NORMANT	T Synthèse organique
	BENARD	T Chimie minérale
	BUVAT	T Botanique ENS
	DUGUE	T Statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie Vég. Appl.
	MARECHAL	T Optique théor. & appl.
	KIRRMANN	T Théories chimiques
	CHADEFAUD	T Botanique
Mlle	LE BRETON	T Physiol. de la nutrition
	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLIERS	T Anatomie & Histo compar.
	EHRESMANN	T Topologie algébrique
	FRANCON	T Physique SPCN
	GLANGEAUD	T Géographie phys. & géol.
	GODEMENT	T Mathématiques MGP
	PISOT	T Technique math. de la phys.
	ROCH	T Géologie
	SCHATZMANN	T Astrophysique
	TERMIER	T Géologie générale
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T Génétique Orsay
	ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T Physique théorique
	DIXMIER	T Mathématiques MPC
	SOUCHAY	T Chimie générale
	AIGRAIN	T Electrotechnique générale
	BRUSSET	T Chimie systématique
	LEVY M.	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAIX	T Chimie biologique
Mme	HUREL PY	T Biologie végétale PCB
	PANNETIER	T Chimie générale
	BRUN	T Mécanique des fluides I
	LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)
Mme	LELONG	T Mathématiques II ENS
	BELLAIR	T Géologie SPCN
	COTTE	T Physique électricité
	DUBOIS J.E.	T Chimie organique
	LAMOTTE	T Zoologie ENS
	MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay
	OLMER	T Energétique générale
	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T Chimie physique
	BROSSEL	T Physique atomique
	BUSER	T Physiologie comparée
	CAMUS	T Physiologie végétale
	CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)
	CURIEN	T Minéralo & cristal.
	MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)
Mme	CHARNIAUX-COTTON	T Evolution des êtres organisés
	POSSOMPES	T Zoologie
	PULLMANN	T Chimie quantique
	TEILLAC	T Physique Nucl. & radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T Biol. Physico-chim. (Orsay)
	VILLE	T Econométrie
	WILLEMART	T Chimie PCB
	DODE	T Chimie (Orsay)
	FREYMANN	T Recherches physiques
	GUINOCHET	T Biologie végétale SPCN (Orsay)
	ROLLET	T Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T Chimie SPCN
	CHEVALLEY	T Géométrie algèb. et théorie des groupes
	ARNOULT	T Electronique Orsay
	CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
	DENY	T Mathématiques générales (Orsay)
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T Géologie
	ALLARD	T Chimie physique
	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T Météor. et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE FESSARD	T Psycho. physio.
	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
	JULIA M.	T Etudes des moléculaires complexes
	LENDER	T Biologie animale SPCN (Orsay)
	MAGAT	T Physico chimie des radioéléments
Mlle	QUINTIN	T Electrochimie
	MONOD	T Chimie du métabolisme
	BENOIT	T Physio. animale (Orsay)
	DE POSSEL	T Analyse numérique
	CHARLOT	T Chimie analytique
	LEMEE	T Ecologie végétale (Orsay)
	GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
	CHATELET	T Chimie PCB
	JEAN	T Physio. nucléaire (Orsay)
	MATTLER	T Physique SPCN
	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
	BERTEIN	T Electronique (Orsay)
	BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme	COUTURE	T Thermo. et méca. physique
	ELLEMBERGER	T Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T Biologie animale PCB
	SCHNELL	Botanique tropicale
	STLKOWSKI	T Physiologie végétale
	ACHER	T Chimie biologique
	BAUDOIN	T Biologie animale PCB
	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
	BLAMONT	Géophysique Ionosphère
	BOUREAU	T Botanique
	CURIE D.	Physique MGP
	DURAND DELGA	T Géologie
	FREON	T Chimie organique (Orsay)
	HELLER	T Physiologie végétale
	TORTRAT	T Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T Géologie SPCN
	MAGNAN	Physique électricité
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appli. à la Chimie Théor. & à la Phys. Nucléaire.
Mlle	POURCROY	Biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique et méca. céleste
Mlle	VEIL	T Physiologie générale
	LWOFF	T Microbiologie
	SIESTRUNCK	T Méca. phys. & expérimentale
	LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T Mécanique générale
	LESIEUR	T Math. I (Orsay)
	MAZET	T Méca. générale (Orsay)
	CAIRE	Géographie physique et géo. dynamique
	COMOLET	Méca. des fluides
	CORABOEUF	T Physiologie animale (Orsay)
	DELLOUE	T Physique de l'atmosphère
	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
	HOUILLON	Biologie animale PCB
	JULLIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T Technique Math. de la physique (Orsay)
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
	THIRY	T Méca. céleste
	ABELES	Physique SPCN
	AMAT	T Physique PCB
	AUBOIN	T Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	BOUGIS	Biologie marine Villefranche/mer
	BRUHAT	T Math. MPC
	BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
	CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)
	DENEUVELS	T Math. propé.
	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
	FURON	T Géologie SPCN
Mme	GANS	T Génétique
	GENEVES	Biologie végétale PCB
	GUILBERT	Physique CUS Orléans
	HUPE	T Pétrographie
	HOLLANDE	T Biologie générale
	LIONS	T Analyse numérique
	MAITTE	T Chimie PCB
	MEYER	Physique propédeutique
	PANIGEL	Biologie générale
	RAVIER	Pétrographie
	ROSEAU	T Méca. théorique des fluides
	ROUBINE	Electronique
	SILBER	T Chimie PCB
	UEBERSFELD	T Electronique
	YVON	T Théories physiques
	HERVE	T Mathématiques
	NERON	T Math. MPC (Orsay)
Mme	PECKER WIMEL	T Astrophysique
	BALKANSKY	Physique MPC
	LE CORRE	T Electricité
	DELCROIX	T Physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
	LERMANN	T Phys. Exp. des hautes énergies
	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	Biologie animale PCB
	BARRAUD	Physiologie cellulaire
	LIORET	Physiologie végétale (Orsay)
	DARS	Géologie structurale et Géologie appliquée
	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
	BLAQUIERE	Electronique (Orsay)
	ARNOUS	T Physique théorique
	TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
	MALLIAVIN	T Mathématiques propé. (Orsay)
	GAUDEMAR	Chimie propé.
	PEREZ Y JORBA	Physique Exp. des hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T Chimie (agrégation Orsay)
	BROUSSE	T Mécanique théorique
	ROSCH	T Astronomie
	GUY	T Physique expérimentale
	LAZARD	Math MPC
	MOREL P.	Physique MPC
	ARSAC	Programmation
	LEFEBVRE	Chimie MPC
	CHAPEVILLE	Biochimie
	BENOIT	Physique CPEM
	RIO	Chimie CPEM
	JAUZEIN	Géologie ENS
	PREVOST G.	BV CPEM
	FAVARD P.	BA CPEM
	VILKAS	Chimie CPEM
Mlle	FICINI	Chimie CPEM
	LEQUEUX	Astronomie
	COHEN TANNOUDJI	Physique MPC
	TAVERNIER	Physique CPEM
Mme	ROIZEN	Physique CPEM
	DURAND M.	BA SPCN
	PASCAUD	Physiologie
Mme	PETIT	BA CPEN
	BROUSSE	Géologie (Orsay)
	CAGNIAC	Physique agrégation (Orsay)
	LEBERRE	Zoologie (Orsay)
	SCHEFFER	Microbiologie (Orsay)
	de GENNES	Physique des solides (Orsay)
	RIOU	Physique nucléaires exp. (Orsay)
	CLAUSER	Chimie biologique (Orsay)
	CHEVALIER	Physiologie animale (Orsay)
	JANCOVICI	Physique atomique (Orsay)
	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire (Orsay)
	FETIZON	Chimie propé. (Orsay)
	CERF	Mathématiques (Orsay)
	LURCAT	Physique
	RIGAUDY	Chimie S.P.C.N.
	SIGWALT	idem
	FOURNET	Electricité générale
	COLLONGUES	chimie C.P.E.N.
	DUBERT	biochimie
	LAVOREL	biologie physico chimique
	MOREL F.	physiologie comparée
	TALBOT	génétique chimique
	Mme NOUGAHEDE	botanique
	FRANCOIS	zoologie
	IVANOFF	océanographie physique
	CADIOT	chimie organique
	BARUCH	physique propédeutique
	NOZIERES	physique générale
	BOK	physique propédeutique
	SLONIMSKI	génétique

Secrétaire général ... R. POULAIN

A LA MÉMOIRE DE "MON PARRAIN".

A MA FAMILLE.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

A MON MAÎTRE

MONSIEUR C. PAQUOT

mes hommages respectueux et reconnaissants.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. PACAULT

Membre Correspondant de l'Institut

en hommage à sa sollicitude à mon égard.

AVANT-PROPOS

Je tiens à adresser mes plus vifs hommages à Monsieur le Professeur CHAMPETIER, Membre de l'Institut qui a bien voulu accepter le patronage de ce travail.

Que Monsieur C. PAQUOT, Directeur Scientifique et Directeur de l'Institut de Lipochimie du C. N. R. S., qui m'a accueilli dans son laboratoire, m'a constamment dirigé, tout en me manifestant une très large sollicitude, me permette de lui exprimer ici mon respectueux attachement et ma plus profonde reconnaissance.

A Monsieur A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur à la Faculté et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux, j'adresse ici le témoignage affectueusement reconnaissant pour l'intérêt constant qu'il a toujours porté à mon travail et l'aide précieuse dont il n'a cessé de me faire bénéficier.

J'exprime mes respects à Monsieur le Professeur WIEMANN, Président du Jury, et ma reconnaissance pour les résultats acquis dans son laboratoire, tout particulièrement ceux relatifs à la R. M. N.

Que Monsieur le Professeur NAUDET de la Faculté de Marseille, qui a bien voulu me parrainer auprès du C. N. R. S., veuille bien agréer l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Mademoiselle JOSIEN, Professeur à la Sorbonne, malgré la charge de ses fonctions, a bien voulu accepter de faire partie de mon jury, je la prie d'accepter l'expression de ma sincère gratitude.

Que Monsieur D. LEFORT, Maître de Recherches au C. N. R. S., qui m'a d'abord initié au travail de laboratoire et auquel je suis redevable de fructueuses discussions, veuille trouver ici mon amical remerciement.

A Monsieur le Professeur BOTHOREL et à Monsieur CLEMENT, de la Faculté de Bordeaux, j'adresse un très cordial sentiment de gratitude pour les résultats relatifs à la partie optique de ma thèse.

Que mes camarades des laboratoires qui m'ont aidé à élaborer cette étude, soient assurés de ma bien fidèle amitié et de ma reconnaissance.

Je remercie enfin le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qui a facilité grandement mes recherches.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 8

PREMIÈRE PARTIE :

SYNTHÈSE DES ACIDES GRAS RAMIFIÉS EN α 11

Chapitre I : Quelques méthodes classiques de synthèse 12

A - Méthodes donnant des acides monosubstitués en α par des chaines alcoyles ou des cycles cyclohexyles 12

B - Méthodes donnant des acides monosubstitués en α par des cycles benzéniques 14

C - Méthodes donnant des acides α, α'-disubstitués 15

Chapitre II : Certaines méthodes récentes de synthèse 18

A - Action de la combinaison sodium-naphtalène en milieu tétrahydrofuranne 18

B - Fixation d'un acide sur un carbone éthylénique par réaction radicalaire 19

Chapitre III : Méthodes employées et résultats obtenus 22

A - Synthèse malonique 22

B - Action de la combinaison sodium-naphtalène en milieu T. H. F 23

C - Fixation d'un acide sur un carbone éthylénique par réaction radicalaire 28

DEUXIÈME PARTIE :

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE 31

Chapitre I : Constantes physiques usuelles. Réfraction moléculaire et polarisabilité moyenne 32

A - Constantes physiques usuelles 32

B - Réfraction moléculaire et polarisabilité moyenne 32

Pages

Chapitre II : Etude magnétique..... 38

Chapitre III : Constante d'ionisation des acides..... 42

Chapitre IV : Etude par la résonance magnétique nucléaire... 47

Chapitre V : Etude de l'anisotropie optique moléculaire..... 55

A - Définition et formules..... 55

B - Technique..... 56

C - Résultats..... 57

D - Discussion..... 58

CONCLUSION DE LA DEUXIÈME PARTIE..... 61

TROISIÈME PARTIE :

ÉTUDE CHIMIQUE-PRÉPARATION ET ÉTUDE DE QUELQUES PERACIDES..... 63

Chapitre I : Préparation des peracides..... 64

A - Un certain nombre de méthodes classiques de synthèse. 64

B - Méthodes employées..... 66

Chapitre II : Transformation de certains peracides au cours de leur préparation..... 67

Chapitre III : Etude de la décomposition des peracides..... 70

A - Les peracides benzoïque et cyclohexane-carboxylique. 71

B - Les peracides α-substitués : éthyl-2 décanoïque, éthyl-2 dodécanoïque, phényl-2 dodécanoïque..... 78

C - Etude comparative de ces divers peracides..... 84

Chapitre IV : Partie expérimentale..... 86

A - Préparation des composés..... 86

B - Analyse des produits..... 88

CONCLUSION DE LA TROISIÈME PARTIE..... 93

CONCLUSION GÉNÉRALE..... 94

BIBLIOGRAPHIE..... 96

INTRODUCTION

Les acides ramifiés en α existent en faible quantité dans la nature. Dès 1872, GRUNZWEIG (1) découvre dans les fruits de Caroube *(Cécatonia siliquia)* l'existence de l'acide isobutyrique que FRANKLAND et DUPPA (2) avaient obtenu par synthèse en 1866.

Ces acides qui contiennent un carbone asymétrique peuvent exister sous des formes dextrogyre ou lévogyre. MACKWALD (3) en 1904 par oxydation de l'alcool amylique lévogyre, obtient l'acide méthyl-2 butanoïque optiquement actif ; corps que BROOKS (4) identifie en 1911 dans l'huile de Champaca.

Il faut attendre également le début du siècle pour qu'on signale les premiers acides gras ramifiés en α dans les produits alimentaires. C'est ainsi que CHAPMAN (5) trouve l'acide méthyl-2 octanoïque dans le houblon, GRAFE (6) (7) l'acide méthyl-2 butanoïque dans le café et dans la chicorée grillés.

C'est vers la même époque que les méthodes classiques de synthèse de ces acides sont mises au point ; nous avons en plus des ramifications en chaines linéaires [(8) à (11)] des ramifications avec des cycles benzéniques [(12) à (15)] ou cyclohexyles (16).

Dans les années 1920 ADAMS et ses collaborateurs [(16) à (23)] ont préparé un certain nombre d'acides gras ramifiés en α en vue d'effectuer des essais biologiques, en examinant leur action antigènétique sur le *Mycobactérium Leprae*. Ils ont montré que certains acides ramifiés avec des cycles cyclohexyles sont léprocides. WAGNER-JAUREGG (24) a constaté d'autre part que les constituants essentiels des graisses du bacille tuberculeux sont des acides α, α'-disubstitués à chaines linéaires.

Récemment un certain nombre de chercheurs se penchent sur les mêmes problèmes. Ils emploient diverses méthodes de synthèse qui sont parfois longues et compliquées [(25) à (36)].

D'autres chercheurs ont étudié le métabolisme des acides ramifiés. C'est ainsi que WEITZEL (37), BERGSTROM (38), TRYDING [(39 à 41)] ont signalé le mécanisme de la β-oxydation incomplète qui s'arrête au stade de l'acide isobutyrique.

La synthèse des acides phénylacétiques α-alcoylés a pris une grande importance depuis la découverte de leurs propriétés hypocholestérolémiantes (42) (43) et plus récemment de leurs propriétés anti-inflammatoires (44). Plusieurs acides phénylacétiques α-alcoylés ont été préparés ainsi que d'autres dérivés de ces acides en vue d'études pharmacologiques [(42) à (47)]. Mais les méthodes employées s'avèrent longues [(42) à (48)] et donnent souvent des produits secondaires importants (49).

Dans la première partie, parue en 1963, du volume VII de la série "Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids" intitulée "The higher saturated branched chain fatty acids", (50) nous avons trouvé une remarquable documentation sur les acides gras ramifiés en général ; et en particulier, ABAHAMSSON, STALLBERG-STENHAGEN et STENHAGEN ont décrit quelques méthodes classiques de synthèse des acides gras ramifiés en α et ont étudié quelques relations entre les propriétés physiques (Structure cristalline et polymorphisme, Infrarouge, Ultraviolet etc..) et la structure ; ainsi que les propriétés biologiques de ces acides.

Nous disposons actuellement de nouvelles méthodes de synthèse, simples, rapides, avec de bons rendements [(51) à (55)] (en particulier la méthode de NORMANT), de nouveaux moyens d'investigation (Résonance Magnétique Nucléaire, Diffusion Rayleigh Dépolarisée etc..).

Nous avons pensé qu'il était intéressant

I - de faire *la synthèse* d'un certain nombre d'acides gras ramifiés en α avec des substituants spécifiques d'une série (radicaux alcoyles, cyclohexyles, phényles..).

II - d'étudier l'ensemble de leurs *propriétés :*

A - *physico-chimiques* (constantes physiques propriétés magnétiques, optiques..).

B - *chimiques* (préparation et décomposition des peracides des acides obtenus, transformations de certains peracides dans le milieu réactionnel).

Les méthodes simples et rapides de synthèse des acides gras ramifiés en α sont un outil précieux pour les biochimistes dans un certain domaine de leurs recherches.

Les nouvelles études physicochimiques que nous avons faites, peuvent s'appliquer à la détermination de la structure des acides gras ramifiés.

La connaissance de l'influence des substituants sur les propriétés physico-chimiques et chimiques de ces acides peut nous aider à mieux comprendre certains mécanismes réactionnels des acides gras naturels.

PREMIÈRE PARTIE

SYNTHÈSE DES ACIDES GRAS RAMIFIÉS EN α

Les acides gras ramifiés en α peuvent être préparés par diverses méthodes. Nous allons décrire :

I - Un certain nombre de méthodes classiques de synthèse.

II - Des méthodes récentes.

III - Les méthodes employées et les résultats obtenus.

CHAPITRE I

QUELQUES MÉTHODES CLASSIQUES DE SYNTHÈSE

Des méthodes classiques de synthèse peuvent être ordonnées suivant la nature des produits obtenus. Nous avons :

A - Des méthodes donnant des acides monosubstitués en α par des chaînes alcoyles ou des cycles cyclohexyles.

B - Des méthodes donnant des acides monosubstitués en α par des cycles benzéniques.

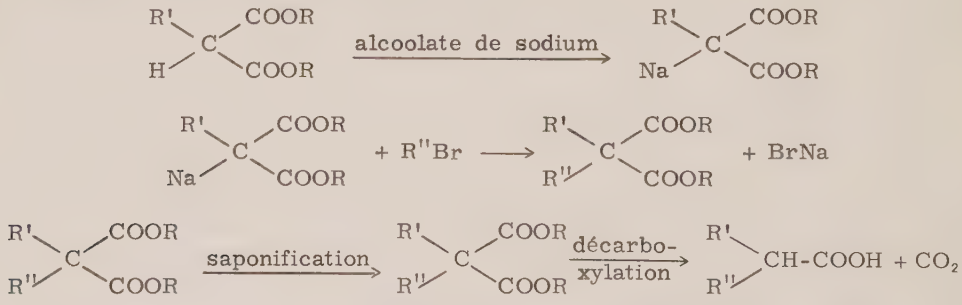
C - Des méthodes donnant des acides α, α'-disubstitués.

A - MÉTHODES DONNANT DES ACIDES MONOSUBSTITUÉS EN α PAR DES CHAÎNES ALCOYLES OU DES CYCLES CYCLOHEXYLES.

1/ Synthèse malonique

Elle était une des méthodes les plus employées pour préparer les acides α-monosubstitués. CONRAD (8) a obtenu dès 1880 l'acide éthyl-2 butyrique par décomposition de l'acide diéthyl malonique. ADAMS et ses collaborateurs [(16) à (23)] l'ont appliquée avec succès pour préparer divers acides gras ramifiés nécessaires à leurs essais biologiques. C'est la même méthode signalée dans "Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids" (50).

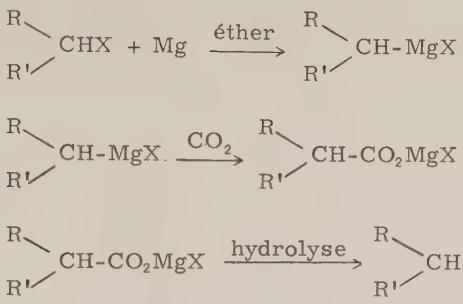
On fait agir du bromure alcoyle sur le diester de l'acide malonique monosubstitué sodé suivant les réactions :



Cette méthode est simple et donne de bons rendements (60-70 %). Nous l'avons employée pour préparer les acides éthyl-2 décanoïque et éthyl-2 dodécanoïque.

2/ Réaction de GRIGNARD

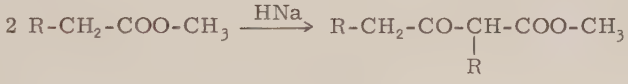
GRIGNARD (56) a montré qu'on pouvait substituer à l'halogène d'un halogènure d'alcoyle, une fonction carboxyle grâce à une combinaison organomagnésienne. On transforme ainsi l'halogénure alcoyle secondaire en acide suivant les réactions :



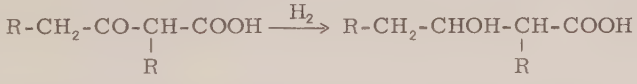
Selon GILMAN(11) on peut obtenir un rendement de 70-80 %.

3/ Méthode de HANSLEY

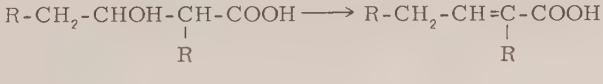
HANSLEY (57) puis récemment LEDERER (31) ont obtenu des cétoesters par condensation de deux molécules d'un acide gras en présence d'hydrure de sodium :



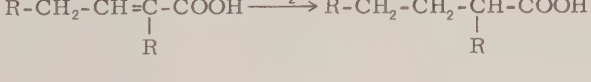
puis par réduction catalytique avec l'oxyde de platine, le nickel de Raney ou du borure hydrure de sodium (58), on obtient l'acide α-hydroxylé correspondant :



la déshydratation de cet acide, par ébullition dans l'anhydride acétique, en présence de sulfate acide de potassium fondu conduit à un acide éthylénique α-alcoylé :

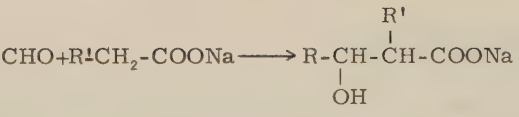


et l'hydrogénation catalytique de ce dernier donne l'acide α ramifié saturé :

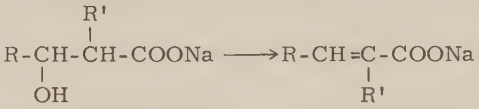


4/ Réaction de PERKIN

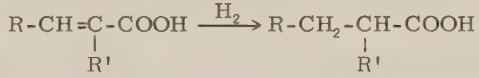
D'après PERKIN (59) l'hydrogène en α des sels de sodium des acides organiques est suffisamment mobile pour que la molécule puisse se fixer sur la double liaison (C=O) des aldéhydes ou des cétones :



Mais l'addition ne se produit qu'à température élevée ou en présence de déshydratant (anhydre acétique par exemple). Elle est immédiatement suivie d'une déshydratation et on isole des acides α-éthyléniques :



L'hydrogénation catalytique par les méthodes citées précédemment donne des acides α-alcoylés saturés :



B - MÉTHODES DONNANT DES ACIDES α-MONOSUBSTITUÉS PAR UN CYCLE BENZÉNIQUE.

1/ A partir des nitriles

MEYER (12) semble s'être intéressé le premier à la préparation des nitriles phénylacétiques α substitués. Après avoir observé que l'éthylate de sodium comme agent de condensation ne conduisait pas à de bons rendements, MEYER a utilisé l'action de l'hydroxyde de sodium solide et pulvérisé sur le mélange de cyanure de benzyle et de l'halogénure d'alcoyle approprié, à la température du bain-marie.

Les analyses des produits monoalcoylés obtenus par MEYER sont bonnes et il est probable que ce sont des produits purs. La disubstitution ne paraît pas se faire avec l'hydroxyde de sodium pulvérisé comme agent de condensation.

Il ne semble pas en être de même pour les nitriles monosubstitués préparés par BODROUX et TABOURY (13) et plus tard par RISSING et ZEE (60) en utilisant l'amidure de sodium comme agent de sodation ; bien que les analyses données par ces auteurs soient bonnes. HAUSER et BRASSEN (49) ont en effet repris l'étude de la méthylation du cyanure de benzyle en présence d'amidure de sodium et ont montré que les produits finaux obtenus par cette méthode étaient un mélange, à savoir : matière première 21 %, dérivé monosubstitué 50 %, dérivé disubstitué 19 %. L'analyse d'un tel mélange correspond aux chiffres théoriques pour le produit monosubstitué pur.

Ensuite BODROUX et TABOURY transformaient la fonction nitrile en fonction carboxyle soit en milieu basique soit en milieu acide. Nous constatons qu'il y a une décarboxylation de plus de 90 % de l'acide formé en milieu acide. Et avec l'hydroxyde de potassium en large excès, nous devons attendre plus de 12 heures pour avoir le sel de potassium de l'acide correspondant.

Dans les récents travaux, WIDEQUIST (48) puis DELABY (45) pensaient à bloquer un des hydrogènes actifs du cyanure de benzyle ; la possibilité de monoalcoylation subsisterait seule. Ils reprenaient le travail de CHAMBERLAIN

(61) dans la synthèse de dérivés disubstitués du diester malonique et employaient l'α-cyanophénylacétate d'éthyle comme corps intermédiaire pour préparer l'acide phényl α-alcoylé d'après les réactions suivantes :

$$C_6H_5CH_2CN + CO(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa} C_6H_5CH(CO_2C_2H_5)-CN$$

$$C_6H_5-CH(CO_2C_2H_5)-CN \xrightarrow[RX]{C_2H_5ONa} C_6H_5-C(R)(CO_2C_2H_5)-CN$$

$$C_6H_5-C(R)(CO_2C_2H_5)-CN \xrightarrow[\text{alcool}]{NaOH} C_6H_5-CH(R)-CN$$

$$C_6H_5-CH(R)-CN \xrightarrow{\text{saponification}} C_6H_5-CH(R)-COOH$$

Nous devons aussi signaler le travail de SZARVASI (44) (47) qui employait de l'hydroxyde de potassium benzénique pour hydrolyser les nitriles. Ce qui permet d'abréger considérablement le temps de réaction et de se contenter, dans ce milieu réactionnel, d'une seule molécule d'hydroxyde de potassium par molécule de nitrile.

2/ A partir de l'acide phénylacétique

HAUSER en 1956 (62) indique une méthode d'alcoylation en α de l'acide phénylacétique à l'aide de l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide. Il utilise alors des chlorures de benzyle, des chlorures de benzhydryle etc. . En 1961, il a étendu cette méthode à l'alcoylation, à l'aide des bromures alcoyles (63).

C - MÉTHODES DONNANT DES ACIDES α. α'-DISUBSTITUÉS

1/ A partir des nitriles

BODROUX et TABOURY (13) continuaient à soder par l'amidure de sodium des cyanures de benzyle monosubstitués. Ils les faisaient agir ensuite avec les halogénures alcoyles appropriés pour avoir les dérivés disubstitués désirés. La saponification des produits obtenus donnait les acides α.α'-disubstitués.

On peut partir du trialcoylacétonitrile préparé par la méthode de ZEIGLER (64). Ce produit est hydrolysé par l'acide sulfurique à 80 %. On obtient alors l'amide disubstituée. Mais on a des difficultés pour transformer l'amide en acide correspondant. L'hydroxyde de potassium alcoolique n'a aucune réaction sur l'amide si celui-ci possède trois chaines alcoyles saturées. Seule l'amide avec des chaines insaturées se laisse saponifier (25). Dans un récent travail SPERBER (65) transforme facilement les nitriles disubstitués en amides grâce à l'acide chlorhydrique gazeux.

2/ A partir des dialcoylphénylcétones

BUU HOI et GAGNIANT (25) ont repris les travaux de HALLER et BAUER (9) (10). L'halogénure alcoyle est condensé avec la dialcoylphénylcétone sodée par l'amidure de sodium. La trialcoylphénylcétone est traitée une deuxième fois par l'amidure de sodium pour le transformer en amide. Ce dernier est alors hydrolysé avec l'acide sulfurique concentré contenant du sulfate de nitrosyle. En 1950, CASON et ses collaborateurs hydrolysaient l'amide α.α'-disubstituée avec une solution d'hydroxyde de potassium dans le diéthylène glycol (66) et CARTER, en 1946, (67) employait l'acide nitrique.

3/ A partir des acides

Dans les travaux de HAUSER cités précédemment (62), celui-ci employait l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide pour remplacer le deuxième hydrogène de l'acide phénylacétique monosubstitué. Comme halogènure il prenait du chlorure de benzhydryle.

$$(C_6H_5)_2CH\text{-}COOH \xrightarrow[NH_3 \text{ liquide}]{2KNH_2} (C_6H_5)_2\overset{K}{\overset{|}{C}}\text{-}COOK$$

$$(C_6H_5)_2CK\text{-}COOK \xrightarrow{C_6H_5CH_2Cl} (C_6H_5)_2\overset{CH_2C_6H_5}{\overset{|}{C}}\text{-}COOK$$

Déjà en 1940, HUDSON et HAUSER (68) ont essayé la sodation directe des esters acétiques disubstitués par le triphényl-méthyl sodium, obtenu à partir du chlorure de triphényl-méthyle (69) :

$$(C_6H_5)_3C\,Cl + 2\,NaHg \longrightarrow (C_6H_5)_3CNa + NaCl + 2Hg$$

$$HC(CH_3)_2\text{-}COOC_2H_5 + (C_6H_5)_3CNa \longrightarrow NaC(CH_3)_2\text{-}COOC_2H_5 + (C_6H_5)_3CH$$

l'halogénure alcoyle réagit sur ce dernier pour donner l'ester de l'acide α. α'-disubstitué.

$$RX + NaC(CH_3)_2\text{-}COOC_2H_5 \longrightarrow R\text{-}C(CH_3)_2\text{-}COOC_2H_5 + NaX$$

4/ Action des chlorures d'acide sur les carbures éthyléniques

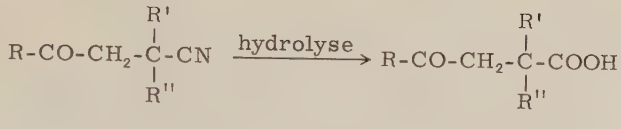
KAUFMANN fait agir des chlorures d'acide sur les carbures éthyléniques (70). Il obtient ainsi la β-chloro-éthylcétone, en opérant à 10° en présence du chlorure d'aluminium en solution dans le tétrachlorure de carbone :

$$R\text{-}COCl + H_2C{=}C\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix} \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}\overset{R''}{\overset{|}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}}\text{-}Cl$$

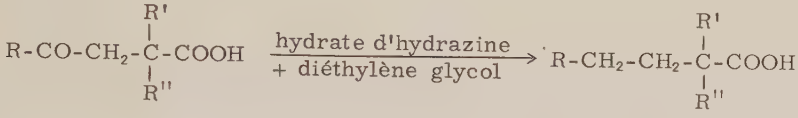
Il transforme le chlorure en nitrile :

$$R\text{-}CO\text{-}CH_2\overset{R''}{\overset{|}{C}}\text{-}Cl + KCN \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}CH_2\overset{R''}{\overset{|}{C}}\text{-}CN + ClK$$

qui donne après hydrolyse le β-céto-acide :



Une réduction de WOLFF-KISHNER le transforme en un acide α, α'-disubstitué :



CHAPITRE II

CERTAINES MÉTHODES RÉCENTES DE SYNTHÈSE

A - Action de la combinaison sodium-naphtalène en milieu tétrahydrofuranne.

B - Fixation d'un acide sur un carbure éthylénique par réaction radicalaire.

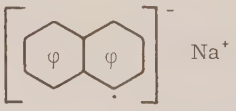
A - ACTION DE LA COMBINAISON SODIUM-NAPHTALÈNE EN MILIEU TÉTRAHYDROFURANNE

En 1962 NORMANT et ANGELO ont eu l'idée d'appliquer la combinaison sodium-naphtalène en milieu tétrahydrofuranne comme agent de sodation en α des acides organiques ou de leurs sels de sodium. Ils ont obtenu de très bons résultats (51) à (53).

La combinaison sodium- naphtalène signalée dès 1914 par SCHLENK (71) (72) répond à la formule $C_{10}H_8\ Na_2$, $C_{10}H_8$ ou $C_{10}H_8\ Na$. Elle se forme dans divers solvants : éther diméthylique, diméthoxyéthane, diéthoxyéthane (73) (74), tétrahydrofuranne (75).

Elle se fait par transfert de un ou deux électrons à une molécule de naphtalène en donnant naissance à un anion fortement coloré.

Les mesures de susceptibilités magnétiques (76), comme celles de la conductivité électrique ou l'examen des spectres d'absorption et de résonance paramagnétique des solutions (77) montrent que l'anion monovalent possède un électron célibataire.

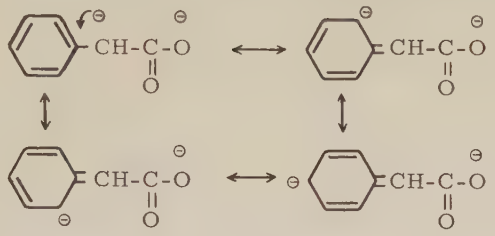


L'anion réagit sous les formes activées mésomères (77) :

susceptibles de donner avec les composés à hydrogène suffisamment mobile un dérivé sodé en engendrant un mélange de naphtalène et de dihydronaphtalène.

Les acides aliphatiques, sauf l'acide acétique, se laissent soder aisément. La présence de groupes attracteurs d'électrons (acide phényl-acétique,

acide diphényl-acétique) est favorable à la métalation et donne des rendements élevés.



Les halogènures alcoyles réagissent sur les sels des acides sodés en α pour donner les acides α substitués suivant les réactions :

$$C_{10}H_8Na + R\text{-}CH_2\text{-}COONa \longrightarrow R\text{-}\underset{Na}{CH} - COONa + C_{10}H_8$$

$$R\text{-}\underset{Na}{CH}\text{-}COONa + R'X \longrightarrow \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ R' \end{matrix}\!\!>CH\text{-}COONa + NaX$$

$$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ R' \end{matrix}\!\!>CH\text{-}COONa + ClH \longrightarrow \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ R' \end{matrix}\!\!>CH - COOH + ClNa$$

La préparation des acides ramifiés en α par cette méthode est simple et rapide. On place le tétrahydrofuranne et le naphtalène dans un ballon et on y ajoute du sodium grossièrement coupé. Presque instantanément le milieu se colore en vert foncé. Le sodium disparaît totalement au bout de trois heures d'agitation. On ajoute alors directement dans le ballon l'acide ou son sel de sodium à soder. Après l'addition on continue à agiter encore deux heures. On ajoute ensuite lentement l'halogènure alcoyle, l'halogènure de sodium apparaît. On hydrolyse par l'eau et on extrait la fraction organique par l'oxyde d'éthyle. Le sel de l'acide se trouve dans la fraction aqueuse qu'on fait précipiter par une solution diluée d'acide chlorhydrique. Le naphtalène est ainsi éliminé dans la phase organique. L'acide de départ restant, passé dans la fraction de tête de distillation.

La combinaison sodium-naphtalène en milieu tétrahydrofuranne peut être considérée comme un bon agent de sodation en α des acides organiques.

Par rapport à l'amidure de sodium il présente l'avantage d'être un agent doux de métalation (49).

Sa préparation est aisée et permet d'éviter l'emploi d'ammoniac liquide dans de nombreux cas (62) (63).

B - FIXATION D'UN ACIDE SUR UN CARBURE ÉTHYLÉNIQUE PAR RÉACTION RADICALAIRE

Ayant repris le travail de URRY (78) (79) sur la synthèse des alcools secondaires, NIKISCHIN, OGUIBIN et PETROW (54) (55) ont appliqué les réactions radicalaires à la synthèse des acides ramifiés en α.

En présence d'un peroxyde comme initiateur, l'acide linéaire saturé réagit sur le carbone éthylénique pour donner un acide ramifié en α d'après les réactions en chaine suivantes :

$$I - R\ CH_2\text{-}COOH \xrightarrow{\text{peroxyde}} R\text{-}\dot{C}H\ COOH$$

$$II - R\text{-}\dot{C}H\text{-}COOH + CH_2 = CH\text{-}R' \longrightarrow R\text{-}CH(COOH)\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}R'$$

$$III - R\text{-}CH(COOH)\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}R' + R\text{-}CH_2\text{-}COOH \longrightarrow R\text{-}CH(COOH)\text{-}CH_2CH_2R' + R\text{-}\dot{C}H\text{-}COOH$$

Toutefois des réactions secondaires peuvent se produire :

- soit une télomérisation conduisant à des substances de poids moléculaire élevé :

$$IV - R\text{-}CH(COOH)\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}R' + CH_2{=}CH\ R \longrightarrow R\ CH(COOH)\text{-}CH_2\text{-}CH(R')\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}R'$$

- soit un transfert de chaine sur l'oléfine :

$$V - R\text{-}CH(COOH)\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\ R' + CH_2{=}CH\text{-}CH_2R'' \longrightarrow RCH(COOH)\text{-}CH_2CH_2R' + R''\text{-}\dot{C}H\text{-}CH{=}CH_2$$

Le radical allylique stabilisé par résonance :

$$R''\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2 = CH \longleftrightarrow R''\text{-}CH = CH\text{-}\dot{C}H_2$$

c'est-à-dire :

$$R'' - CH \overset{\cdots}{=} CH \overset{\cdots}{=} CH_2$$

ne peut plus continuer le processus en chaine. La réaction est donc stoppée.

On peut avoir d'autres terminaisons de la réaction en chaine :

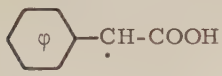
$$2\ R''\text{-}\dot{C}H\text{-}CH = CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} R'\text{-}CH\text{-}CH = CH_2 \\ | \\ R'\text{-}\dot{C}H\text{-}CH = CH_2 \end{matrix}$$

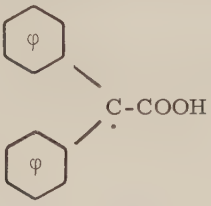
$$R''\text{-}\dot{C}H\text{-}CH = CH_2 + R\text{-}\dot{C}H\text{-}COOH \longrightarrow \begin{matrix} R''\text{-}CH\text{-}CH = CH_2 \\ | \\ R\ \text{-}CH\text{-}COOH \end{matrix}$$

Pour éviter la télomérisation IV ou le transfert de chaine V on opère avec un très large excès d'acide (dix moles) auquel on ajoute très lentement (5 heures environ) une mole d'oléfine.

D'après les auteurs (55) le rendement est de l'ordre de 60-70 % si on fait agir des acides aliphatiques linéaires sur les oléfines. Il devient plus faible avec des acides α-monosubstitués (acide isobutyrique rendement 40 %, acide éthyl-2 butyrique rendement 20 %).

Il n'en est plus de même lorsqu'on veut appliquer cette méthode à la préparation des acides phénylacétiques α ou diphénylacétiques α.α'-alcoylés. Les radicaux :





qui se comportent comme le radical allylique précédemment cité, ont une faible activité et se montrent donc incapables de continuer le processus en chaine.

Les deux méthodes : action de la combinaison sodium-naphtalène en milieu tétrahydrofuranne et la fixation d'un acide sur un carbure éthylénique par réaction radicalaire, se complètent. La première donne de très bons résultats dans la synthèse des acides gras α.α'-disubstitués ou monosubstitués en α par des radicaux aromatiques. La seconde est tout à fait désignée pour la synthèse des monosubstitués en α avec des chaines alcoyles.

CHAPITRE III

MÉTHODES EMPLOYÉES ET RÉSULTATS OBTENUS

Nous avons appliqué :

A - Synthèse malonique

B - Action de la combinaison sodium-naphtalène en milieu T. H. F.

C - Fixation d'un acide sur un carbure éthylénique par réaction radicalaire.

A - SYNTHÈSE MALONIQUE

Nous avons préparé les acides éthyl-2 décanoïque et éthyl-2 dodécanoïque par cette méthode.

1/ Préparation de l'acide éthyl-2 décanoïque

J. VON BRAUN (80) a obtenu cet acide en 1929 de la même manière.

Dans un ballon d'un litre à trois tubulures avec agitateur mécanique, ampoule à brome et réfrigérant à reflux muni d'une garde de chlorure de calcium, on met 280 ml d'éthanol absolu, tout en agitant, on ajoute 9,7 g (0,42 mole) de sodium métal par petits morceaux. Dans l'ampoule à brome on a 82,5 g (0,44 mole) d'éthyl-malonate de diéthyle que l'on ajoute à la solution d'éthylate de sodium en dix minutes environ. Le mélange est ensuite porté à l'ébullition pendant cinq minutes. L'ampoule à brome est chargée avec 77,5 g (0,4 mole) de bromure d'octyle normal que l'on ajoute aussi rapidement que le permet la réaction exothermique. Après l'addition complète, le mélange est porté à l'ébullition pendant deux heures et neutralisé ensuite par quelques gouttes d'acide acétique. On distille environ 180 ml d'alcool, on ajoute 500 ml d'eau aux produits restants. La phase organique séparée, la phase aqueuse extraite en trois fois avec 50 ml de benzène. Les phases organiques sont rassemblées, lavées à l'eau et séchées sur du sulfate de sodium. Le mélange obtenu après l'évaporation du solvant, est dissout dans une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium (84 g d'hydroxyde de potassium dans 750 ml d'alcool à 95 %). On le chauffe jusqu'à ébullition pendant quatre heures en agitant mécaniquement. Par distillation 550 ml d'alcool sont alors éliminés. On ajoute 800 ml d'eau froide puis une quantité suffisante d'acide sulfurique environ 6 N. pour amener le pH à 1-2. La phase organique extraite par l'oxyde d'éthyle, lavée à l'eau puis avec une solution saturée de chlorure de sodium est finalement séchée sur le sulfate de sodium anhydre. Après l'évaporation de l'oxyde d'éthyle le produit est porté à température de 180-190°. La décarboxylation a lieu doucement en vingt minutes environ. Le produit est alors distillé.

Colonne : longueur 1 m., diamètre 1 cm. rempli d'anneaux de Fenske.

Fraction : 106-108°/0,1 mm Hg
Poids : 55 g.
Rendement : 68 %

Analyse $C_{12}H_{24}O_2$

	C	H
Calculé :	71,95	12,08
Trouvé :	72,05	12,23

indice acide Calculé : 280 Trouvé : 280-281

Chromatographie en phase gazeuse de son ester méthylique : produit analytiquement pur.

2/ Préparation de l'acide éthyl-2 dodécanoïque

Nous employons dans les mêmes réactions

9,5 g. (0,42 mole) de sodium
82,5 g. (0,44 mole) d'éthyle malonate d'éthyle
89 g. (0,40 mole) de bromure de décyle

Distillation

Colonne : longueur 1 m., diamètre 1 cm. rempli d'anneaux de Fenske.

Fraction : 112-114°/0,05 mm Hg
Poids : 60 g.
Rendement : 65 %

Analyse $C_{14}H_{28}O_2$

	C	H
Calculé :	73,63	12,36
Trouvé :	73,59	12,14

indice acide Calculé : 246 Trouvé : 245-246

Chromatographie en phase gazeuse de son ester méthylique : produit analytiquement pur.

B - ACTION DE LA COMBINAISON SODIUM-NAPHTALÈNE EN MILIEU TÉTRAHYDROFURANNE (T.H.F).

Par cette méthode nous avons préparé les acides

- phényl-2 dodécanoïque
- phényl-2 hexanoïque
- cyclohexyl-2 dodécanoïque
- diméthyl-2.2 dodécanoïque
- éthyl-2 phényl-2 dodécanoïque
- diphényl-2.2 dodécanoïque

1/ Préparation de l'acide phényl-2 dodécanoïque

Dans un ballon d'un litre à trois tubulures avec agitateur mécanique, ampoule à brome et réfrigérant à reflux, on met 135 g. de naphtalène (1,05 mole) et 500 ml de tétrahydrofuranne (T.H.F.) anhydre. Tout en agitant on ajoute 24,5 g. (1,05 mole) de sodium métal coupé en petits morceaux. Presque instantanément le milieu se colore en vert foncé. La température monte de 20° à 30-35°. On agite pendant trois heures, le milieu réactionnel devient de plus en plus épais. La totalité du sodium disparaît.

Dans l'ampoule à brome on a 71 g. (0,52 mole) d'acide phényl-acétique dissous dans 120 ml de T.H.F. que l'on ajoute goutte à goutte dans le milieu réactionnel. La température monte rapidement et atteint 45°. A la fin de l'addition qui dure environ une heure on observe une coloration marron. Tout en agitant on chauffe légèrement (50°) encore une heure. On ajoute alors goutte à goutte 111 g. (0,5 mole) de bromure de décyle. La température monte vers 55-60° et le milieu devient crème. On chauffe encore deux heures à la température 60-65°.

On laisse revenir à la température ambiante, on ajoute 750 ml d'eau et 250 ml d'oxyde d'éthyle, puis on décante la couche alcaline que l'on acidifie à l'acide chlorhydrique pour amener de pH à 1-2. La phase organique est extraite par l'oxyde d'éthyle, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après l'évaporation d'oxyde d'éthyle le produit est alors distillé à la trompe à eau avec une colonne de 10 cm pour éliminer le naphtalène restant. Ensuite on distille.

Colonne : longueur 1 m., diamètre 2 cm. rempli d'anneaux de Fenske.

Fraction : 174-176°/0,1 à 0,3 mm Hg
Poids : 92 g.
Rendement : 67 %

Indice acide Calculé : 203 Trouvé : 202

Point de fusion : 46°5 - 47°5

Produit cristallisé dans l'éther de pétrole.

Analyse $C_{18}H_{21}O_2$

	C	H
Calculé :	78,21	10,21
Trouvé :	78,48	10,23

Indice d'acide : 202 *Point de fusion* : 47-48°

Chromatographie en phase gazeuse de son ester méthylique : produit analytiquement pur.

2/ Préparation de l'acide phényl-2 hexanoïque

En 1961, HAUSER (63) a obtenu le produit par substitution en α de l'acide phényl-acétique à l'aide de l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide. Avec le bromure de butyle normal il a un rendement de 65 %.

Nous employons la méthode décrite précédemment en utilisant :

140 g. (1, 10 mole) de naphtalène

25 g. (1, 10 mole) de sodium

1 litre de T. H. F.

177 g. (1, 10 mole) de phényl-acétate de sodium

137 g. (1, 0 mole) de bromure de butyle.

Distillation

Colonne : longueur 1 m., diamètre 1, 5 cm rempli d'anneaux de Fenske.

Fraction : 112-115°/0, 1-0, 2 mm Hg
Poids : 148 g.
Rendement : 77, 5 %

Analyse $C_{12}H_{16}O_2$

	C	H
Calculé :	74, 97	8, 39
Trouvé :	74, 88	8, 33

Indice d'acide Calculé : 293 Trouvé : 290-292

Chromatographie en phase gazeuse de son ester méthylique : produit analytiquement pur.

3/ Préparation de l'acide cyclohexyl-2 dodécanoïque

ADAMS et ses collaborateurs (17) ont préparé cet acide par synthèse malonique en vue d'effectuer les essais sur les *B. Leprae*.

Nous faisons réagir du bromure de décyle sur du cyclohexyl-acétate de sodium, sodé en α, par le complexe sodium-naphtalène.

L'acide cyclohexyl-acétique est obtenu par hydrogénation catalytique avec du nickel de Raney, du phényl-acétate de méthyle, à la température de 180-185° et à la pression de 130-150 Kg/cm². Au bout de quatre heures, nous avons une hydrogénation de 99 % du produit de départ (mesure faite à la longueur d'onde de 213 mμ en U. V.).

L'acide cyclohexyl-acétique obtenu, après l'hydrolyse et la distillation du mélange, a une pureté de 99, 5 % et un indice acide de 395. Indice acide calculé 397.

Pour la synthèse de l'acide cyclohexyl-2 dodécanoïque nous devons employer :

140 g. (1, 10 mole) de naphtalène

25 g. (1, 10 mole) de sodium

1 litre de T. H. F.

164 g. (1, 00 mole) de cyclohexyl-acétate de sodium

221 g. (1, 00 mole) de bromure de décyle

Distillation

Colonne : longueur 1 m., diamètre 1,5 cm. rempli d'anneaux de Fenske.

Fraction : 161-164°/0,2-0,3 mm Hg
Poids : 136 g.
Rendement : 47 %

Indice acide Calculé : 198 Trouvé 197

Produit cristallisé dans l'éther de pétrole

Analyse $C_{18}H_{34}O_2$

	C	H
Calculé :	76,54	12,13
Trouvé :	76,61	12,33

Indice d'acide 197-198 *Point de fusion* 24-25°

Chromatographie en phase gazeuse de son ester méthylique : produit analytiquement pur.

4/ Préparation de l'acide diméthyl-2.2 dodécanoïque

Cet acide a été préparé par plusieurs auteurs (10) (84) à partir de l'isopropyl-phényl-cétone sodé par l'amidure de sodium et condensé avec du bromure de décyle.

Nous opérons avec :

140 g. (1,10 mole) de naphtalène
25 g. (1,10 mole) de sodium
1 litre de T. H. F.
121 g. (1,10 mole) d'isopropylacétate de sodium
221 g. (1,00 mole) de bromure de décyle

Distillation

Colonne : longueur 1 m., diamètre 1,5 cm. rempli d'anneaux de Fenske.

Fraction : 119-122°/0,05-01 mm Hg
Poids : 120 g.
Rendement : 52 %

Indice acide Calculé : 246 Trouvé : 246

Cristallisation dans l'éther de pétrole

Analyse $C_{14}H_{28}O_2$

	C	H
Calculé :	73,63	12,36
Trouvé :	74,09	12,61

Indice acide : 246 *Point de fusion* : 26°,5 - 27°

Chromatographie en phase gazeuse de son ester méthylique : produit analytiquement pur.

5/ Préparation de l'acide éthyl-2 phényl-2 dodécanoïque

Nous devons employer :

140 g. (1,10 mole) de naphtalène

25 g. (1,10 mole) de sodium

1 litre de T.H.F.

186 g. (1,00 mole) d'éthyl-2 phényl-2 acétate de sodium (produit commercial)

221 g. (1,00 mole) de bromure de décyle

Notons que le sel de l'acide formé est peu soluble dans l'eau. On l'extrait par un mélange hydroalcoolique (25 % eau) et non plus par le milieu aqueux comme précédemment. Le produit brut contient alors une portion appréciable de naphtalène que nous devons éliminer préalablement par distillation sous vide à la trompe à eau.

Distillation

Colonne : longueur 1 m., diamètre 2 cm. rempli d'anneaux de Fenske.

Fraction : 181-183°/0,1-0,3 mm Hg
Poids : 122 g.
Rendement : 40 %

indice acide Calculé : 184 Trouvé : 182

Cristallisation dans l'acétone à -65°, le produit obtenu à la température ambiante devient un liquide sirupeux.

Analyse $C_{20}H_{32}O_2$

	C	H
Calculé :	78,94	10,52
Trouvé :	79,35	10,17

indice acide : 184

6/ Préparation de l'acide diphényl-2.2 dodécanoïque

Nous devons employer :

70 g. (0,55 mole) de naphtalène

12,5 g. (0,55 mole) de sodium

500 ml de T.H.F.

118 g. (0,50 mole) de diphényl-2.2 acétate de sodium (produit commercial).

Distillation

Colonne : longueur 1 m., diamètre 2 cm rempli d'anneaux de Fenske.

Fraction : 196° - 200°/0,1-0,3 mm Hg
Poids : 124 g.
Rendement : 70 %

Indice acide Calculé : 159 Trouvé 157

Cristallisation dans l'éther de pétrole.

Analyse $C_{24}H_{32}O_2$

	C	H
Calculé :	81,77	9,08
Trouvé :	81,37	9,10

Indice acide : 158-160 *Point de fusion* : 63-64°

C - FIXATION D'UN ACIDE SUR UN CARBURE ÉTHYLÈNIQUE PAR RÉACTION RADICALAIRE

Nous avons préparé par cette méthode les acides

- méthyl-2 dodécanoïque
- décyl-2 dodécanoïque

1/ Préparation de l'acide méthyl-2 dodécanoïque

Cet acide a été préparé par divers auteurs (85) (86) (87).

Nous avons fait réagir directement du décène-1 sur l'acide propionique initié par le peroxyde de tertiobutyle dans les proportions 10/1/0,25 respectivement.

Dans un ballon de 500 ml à trois tubulures avec agitateur mécanique, thermomètre, réfrigérant efficace et ampoule à brome, on met 100 g. (1,35 mole) d'acide propionique. Tout en agitant on le porte jusqu'à l'ébullition (140-145°). Dans l'ampoule à brome on charge 11 g. (0,15 mole) d'acide, 21 g. (0,15 mole) de décène-1 et 5,5 g. (0,037 mole) de peroxyde de tertiobutyle que l'on ajoute à l'acide, à l'ébullition, en cinq heures.

Après l'addition, on continue à chauffer encore trois heures à la température de 140-145°.

On distille ensuite l'acide en excès à la pression atmosphérique.

Distillation

Colonne : longueur 1 m., diamètre 1 cm. rempli d'anneaux de Fenske.

Fraction : 113°-116°/0,2 - 0,5 mm Hg
Poids : 20,5 g.
Rendement : 64 %

Analyse $C_{13}H_{26}O_2$

	C	H
Calculé :	72,84	12,23
Trouvé :	73,03	11,97

Indice acide Calculé : 262 Trouvé : 260-262

Point de fusion : 23,5° - 24°

Chromatographie en phase gazeuse de son ester méthylique : produit ayant 99,5 % de pureté.

2/ Préparation de l'acide décyl-2 dodécanoïque

Nous avons fait la synthèse avec :

400 g. (2 mole) d'acide laurique

28 g. (0,2 mole) de décène-1

7,3 g. (0,05 mole) de peroxyde de tertiobutyle.

On opère à la température de 150° environ.

Distillation

Colonne : longueur 1 m., diamètre 1,5 cm rempli d'anneaux de Fenske.

Fraction : 195-198°/0,05-0,1 mm Hg
Poids : 47,5 g.
Rendement : 70 %

Indice acide Calculé : 164 Trouvé : 163-164°

Cristallisation dans l'éther de pétrole.

Analyse $C_{22}H_{24}O_2$

	C	H
Calculé :	77,58	13,02
Trouvé :	77,37	12,72

Indice acide 164

Point de fusion 53,5° - 54,5°

Chromatographie en phase gazeuse de son ester méthylique : produit ayant 99 % de pureté.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE

I - Nous avons consacré le Chapitre I à l'étude des constantes physiques usuelles des acides gras ramifiés en α.

La densité et l'indice de réfraction obtenues nous permettent de calculer la réfraction moléculaire et la polarisabilité moyenne de ces corps.

II - Pour mettre en évidence l'incrément de structure que nous avons créé sur le carbone en α de la fonction carboxyle, l'étude de la susceptibilité diamagnétique est un moyen de choix.

La différence constatée entre les propriétés physiques de ces acides et celles des acides linéaires saturés correspondants est due évidemment à la présence des substituants près de la fonction carboxyle, qui modifie la structure géométrique et électronique de l'acide.

Nous étudierons l'influence des diverses ramifications :

dans le Chapitre III sur la fonction carboxyle par mesure des constantes d'ionisation.

dans le Chapitre IV sur les hydrogènes voisins des substituants et de la fonction carboxyle par Résonance Magnétique Nucléaire.

dans le Chapitre V sur la chaîne saturée linéaire de l'acide par Diffusion Rayleigh Dépolarisée.

Ainsi grâce à l'amélioration de la précision des anciens ou des nouveaux appareils dont nous disposons actuellement, nous pouvons étudier d'une manière approfondie l'effet des substituants sur la molécule entière.

CHAPITRE I

CONSTANTES PHYSIQUES USUELLES RÉFRACTION MOLÉCULAIRE ET POLARISABILITÉ MOYENNE

A - CONSTANTES PHYSIQUES USUELLES

Les acides gras ramifiés possèdent un certain nombre de constantes physiques usuelles. En plus de leur point de fusion et de leur point d'ébullition que nous avons déjà cités dans la première partie de ce travail, nous avons également déterminé les points de fusion des produits liquides à la température ambiante par la méthode mise au point récemment au laboratoire "Analyse Thermique Différentielle" (88) ; ainsi que l'Indice de Réfraction et la Densité de nos acides qui se trouvent à l'état liquide à 25°C.

1/ Technique

On mesure l'indice de réfraction à l'aide d'un réfractomètre de PULFRICH préalablement étalonné et thermostaté par circulation d'eau à 25° ± 0,1°C. Dans ces conditions expérimentales, la précision est de l'ordre de 5.10^{-5}. Ces mesures sont faites pour les longueurs d'onde $\overline{\lambda}_1 = 5893$ Å (doublet de sodium) et $\lambda_2 = 5460$ Å (raie de mercure, utilisée également pour la diffusion Rayleigh dépolarisée).

La mesure de densité à 25° ± 0,1°C est faite avec un pycnomètre à liquide, préalablement étalonné en utilisant le même bain thermostaté que celui utilisé précédemment.

L'erreur ne dépasse pas 4.10^{-4}

2/ Résultats

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I

3/ Discussion

Nous remarquons que la fixation des substituants en α de la fonction carboxyle, phénomène créant des dissymétries dans la molécule, fait baisser le point de fusion. En effet, ce dernier, qui est de 44° pour l'acide laurique, s'abaisse jusqu'à 23,5° - 24° pour l'acide méthyl-2 dodécanoïque, remonte à 26-27° pour l'acide diméthyl-2.2 dodécanoïque et redevient nettement inférieur à la température ambiante pour l'acide éthyl-2 dodécanoïque. Parmi ces quatre acides, le dernier est le plus dissymétrique et possède le point de fusion le plus bas.

B - RÉFRACTION MOLÉCULAIRE R_M ET POLARISABILITÉ MOYENNE $\bar{\alpha}$.

La fixation des substituants sur la chaîne principale de l'acide peut être vérifiée par la réfraction moléculaire R_M et la polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}$.

Tableau I

CONSTANTES PHYSIQUES USUELLES

COMPOSES	Temp^{re} de Fusion	Temp^{re} d'ébullition / Pression en mm Hg	Densité 25°C	Indice de Réfraction λ_1 = 5893 Å	Indice de Réfraction λ_2 = 5460 Å
Acide méthyl-2 octanoïque	-	125°-128°/15-18 mm	0,9032	1,43380	1,43090
Acide méthyl-2 dodécanoïque	23°,5 - 24°	113°-116°/0,2-0,5 mm	0,8846	1,44240	1,44050
Acide éthyl-2 décanoïque	— 10°,7	106°-108°/0,1 mm	0,8853	1,43871	1,43678
Acide éthyl-2 dodécanoïque	11°,9	112°-114°/0,05-0,1 mm	0,8803	1,44315	1,44130
Acide phényl-2 hexanoïque	-	112°-115°/0,1-0,2 mm	1,0207	1,50483	1,50178
Acide phényl-2 dodécanoïque	47° - 48°	174°-176°/0,1-0,3 mm	-	-	-
Acide cyclohexyl-2 dodécanoïque	24° - 25°	161°-164°/0,2-0,3 mm	-	-	-
Acide décyl-2 dodécanoïque	53°,5 - 54°,5	195°-198°/0,05-0,1 mm	-	-	-
Acide diméthyl-2-2 dodécanoïque	26°,5 - 27°	119°-121°/0,05-0,1 mm	-	-	-
Acide éthyl-2 phényl-2 dodécanoïque	-	181°-183°/0,1-0,3 mm	0,9602	1,49857	1,49573
Acide diphényl-2-2 dodécanoïque	63° - 64°	196°-200°/0,1-0,3 mm	-	-	-

On a fait l'hypothèse que chacun des atomes peut être caractérisé par une réfraction atomique et on a obtenu la réfraction moléculaire en additionnant l'ensemble des réfractions atomiques de la molécule. Les travaux de LANDOLT et d'autres auteurs ont montré que cette règle comporte des exceptions et il vaut mieux admettre que la réfraction moléculaire est donnée par la somme des réfractions de liaison de la molécule :

$$R_M = \sum_i (R_i)$$

R_i étant la réfraction de liaison.

Comme la réfraction moléculaire est une fonction simple de la polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}$:

$$R_M = \frac{4}{3} \pi N \bar{\alpha}$$

on a aussi :

$$\bar{\alpha} = \sum_i (\bar{\alpha}_i)$$

N étant le nombre d'Avogadro.

$\bar{\alpha}_i$ la polarisabilité moyenne de liaison.

Quand le composé étudié est un liquide à la température ambiante, on peut facilement mesurer la réfraction moléculaire. En effet :

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

n étant l'indice de réfraction à température constante de liquide pur pour les longueurs d'onde choisies ($\bar{\lambda}_1$ = 5893 Å et λ_2 = 5460 Å).

d la densité mesurée à la même température.

M la masse moléculaire du composé.

En plus des réfractions moléculaires des acides ramifiés obtenus, nous avons également déterminé celles des acides saturés linéaires C_2 à C_9. Les polarisabilités moyennes $\bar{\alpha}$ correspondantes ont été calculées.

1/ Résultats

Avec les précautions prises précédemment pour les mesures des indices de réfraction et de la densité, les réfractions moléculaires sont déterminées avec une précision de 0,02 cm^3 (le système d'unité adopté étant le système C. G. S.).

Pour les calculs nous prenons les modules donnés par DENBIGH (88a) pour le doublet de sodium $\bar{\lambda}_1$ = 5893 Å et ceux donnés par CLEMENT (89) pour la raie du mercure λ_2 = 5460 Å.

Dans les figures I et II, nous représentons les valeurs trouvées pour ces deux longueurs d'onde et les résultats sont consignés dans le tableau II.

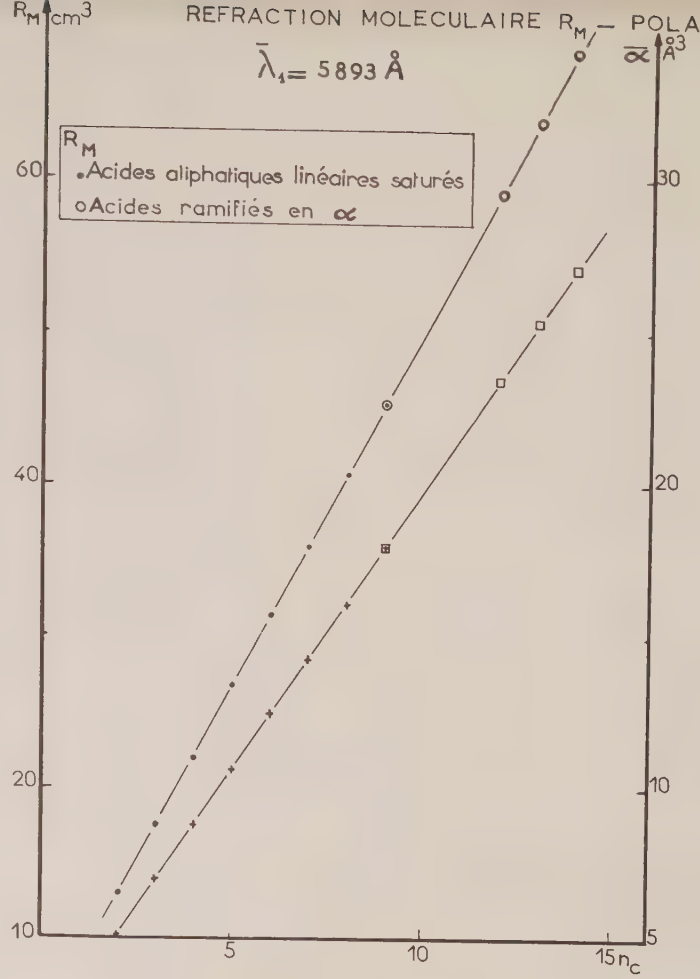

REFRACTION MOLECULAIRE R_M — POLARISABILITE MOYENNE $\overline{\alpha}$
$\bar{\lambda}_1 = 5893$ Å
R_M cm³
$\overline{\alpha}$ Å³
R_M
•Acides aliphatiques linéaires saturés
○Acides ramifiés en α
60
40
20
10
30
20
10
5
5
10
15 n_c

Fig. I

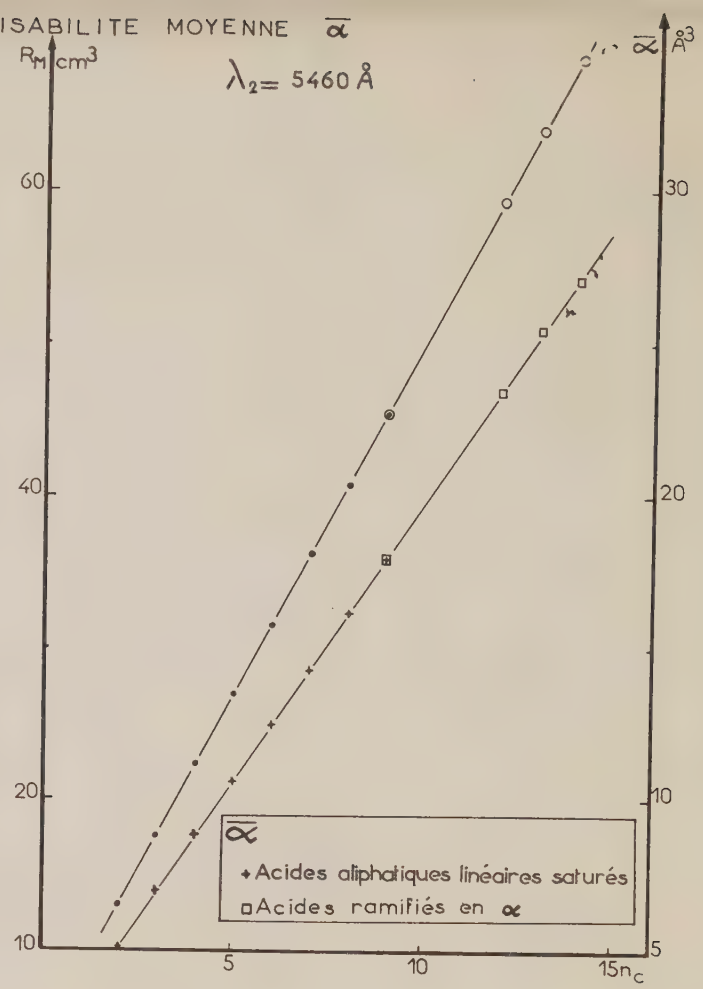

$\lambda_2 = 5460$ Å
R_M cm³
$\overline{\alpha}$ Å³
$\overline{\alpha}$
+Acides aliphatiques linéaires saturés
□Acides ramifiés en α
60
40
20
10
30
20
10
5
5
10
15 n_c

Fig. II

Tableau II

RÉFRACTION MOLÉCULAIRE R_M ET POLARISABILITÉ MOYENNE $\bar{\alpha}$
DE QUELQUES ACIDES LINÉAIRES SATURÉS ET RAMIFIÉS EN α

COMPOSES	$\bar{\lambda}_1$ = 5893 Å				λ_2 = 5460 Å			
	R_M mes.	R_M Calc.	$\frac{R_M cal - R\ mes.}{R_M cal.}$ en %	$\bar{\alpha}$	R_M mes.	R_M calc.	$\frac{R_M cal - R\ mes.}{R_M calc.}$ en %	$\bar{\alpha}$
Acide acétique	13,00	12,94	- 0,46 %	5,155	13,06	13,00	- 0,46 %	5,179
Acide propionique	17,53	17,57	+ 0,22 %	6,952	17,62	17,65	+ 0,16 %	6,988
Acide butyrique	22,17	22,20	+ 0,13 %	8,792	22,25	22,30	+ 0,22 %	8,823
Acide valérique	26,83	26,83	0,00 %	10,64	26,92	26,95	+ 0,11 %	10,66
Acide caproïque	31,47	31,46	0,00 %	12,48	31,59	31,60	+ 0,03 %	12,53
Acide heptanoïque	36,16	36,09	- 0,20 %	14,34	36,29	36,25	- 0,11 %	14,39
Acide caprylique	40,77	40,72	- 0,12 %	16,17	40,92	40,90	- 0,05 %	16,23
Acide nonylique	45,38	45,35	- 0,06 %	18,00	45,55	45,55	0,00 %	18,06
Acide méthyl-2 octanoïque	45,35	45,35	0,00 %	17,99	45,60	45,55	- 0,10 %	18,08
Acide éthyl-2 décanoïque	59,26	59,24	- 0,03 %	23,50	59,48	59,50	+ 0,04 %	23,58
Acide méthyl-2 dodécanoïque	63,92	63,87	- 0,08 %	25,34	64,04	64,15	+ 0,10 %	25,44
Acide éthyl-2 dodécanoïque	68,54	68,50	- 0,05 %	27,18	68,79	68,90	+ 0,01 %	27,28
Acide éthyl-2 phényl-2 dodécanoïque	92,58	92,88	+ 0,42 %	36,71	93,03	-	-	36,89

2/ Discussion

Les réfractions moléculaires R_M et les polarisabilités moyennes $\bar{\alpha}$ pour les deux longueurs d'onde sont évidemment voisines.

Nous voyons qu'elles croissent régulièrement en fonction du nombre d'atomes de carbone n_c. La ramification n'apporte aucun incrément de structure. Les modules de réfraction moléculaire relatifs à l'augmentation de la chaîne carbonée d'un groupe $-CH_2-$ sont de :

$$4,63 \text{ cm}^3 \quad \text{pour} \quad \bar{\lambda}_1 = 5893 \text{ Å}$$
$$4,65 \text{ cm}^3 \quad \text{pour} \quad \lambda_2 = 5460 \text{ Å}$$

Ces résultats sont en excellent accord avec ceux donnés respectivement par DENBIGH et CLEMENT (4,63 cm^3 et 4,65 cm^3).

Il est également possible de calculer les modules relatifs au groupement carboxylique (-COOH) qui sont respectivement de :

$$6,64 \text{ cm}^3 \quad \text{pour} \quad \lambda_1 = 5893 \text{ Å}$$
$$6,67 \text{ cm}^3 \quad \text{pour} \quad \lambda_2 = 5460 \text{ Å}$$

La valeur obtenue 6,64 cm^3 est pratiquement identique à celle proposée primitivement par DENBIGH (6,62 cm^3).

Cette étude vérifie, avec une bonne précision, l'additivité des Réfractions Moléculaires R_M et des Polarisabilités moyennes $\bar{\alpha}$, des liaisons atomiques des acides aliphatiques saturés linéaires et ramifiés.

CHAPITRE II

L'ÉTUDE MAGNÉTIQUE

PASCAL a étudié dès 1910-1912 (90) (91) les susceptibilités magnétiques de quelques acides organiques. Mais il faut attendre 1937 pour que FARGUHARSON et SASTRI (92) puis un an plus tard NEVGI (93) et plus récemment ANGUS et HILL (94), HOARAU (95) reprennent l'étude magnétique de quelques acides.

Nous avons déterminé la susceptibilité diamagnétique moyenne à 25°C : des acides saturés linéaires de C_6 à C_{16}, des acides ayant des cycles ainsi que les acides gras ramifiés en α dont nous avons fait la synthèse.

TECHNIQUE

Les mesures des susceptibilités magnétiques des liquides ont été faites avec une balance de GOUY-PASCAL (96) et celles des solides avec un appareil de WEISS-FOEX-FORRER (97). Elles sont données en u. e. m. C. G. S. au facteur de 10^{-6} près.

Nous avons pris toutes les précautions nécessaires pour que les produits soient exempts de poussières ferromagnétiques. Les liquides ont été distillés et les solides cristallisés à l'abri des poussières.

RÉSULTATS

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau III suivant, qui donne le nom de l'acide, les susceptibilités molaires χ_M mesurées et calculées par la "Nouvelle Systématique" de PASCAL, PACAULT et HOARAU (98), et les susceptibilités déjà publiées par d'autres auteurs (92) (93) (94) (95) (100).

DISCUSSION

La figure montre que la susceptibilité des *acides linaires saturés non ramifiés* [.] est une fonction linéaire du nombre d'atomes de carbone (n_c). La susceptibilité diamagnétique moyenne peut être représentée par l'expression

$$\chi_M = -(11,45\ n_c + 8)\cdot 10^{-6}$$

On retrouve bien l'additivité des susceptibilités diamagnétiques signalée pour la première fois par PASCAL (90) (91). On remarque que la susceptibilité diamagnétique du groupement $-CH_2-$ (χ_{-CH_2-}) est égale :

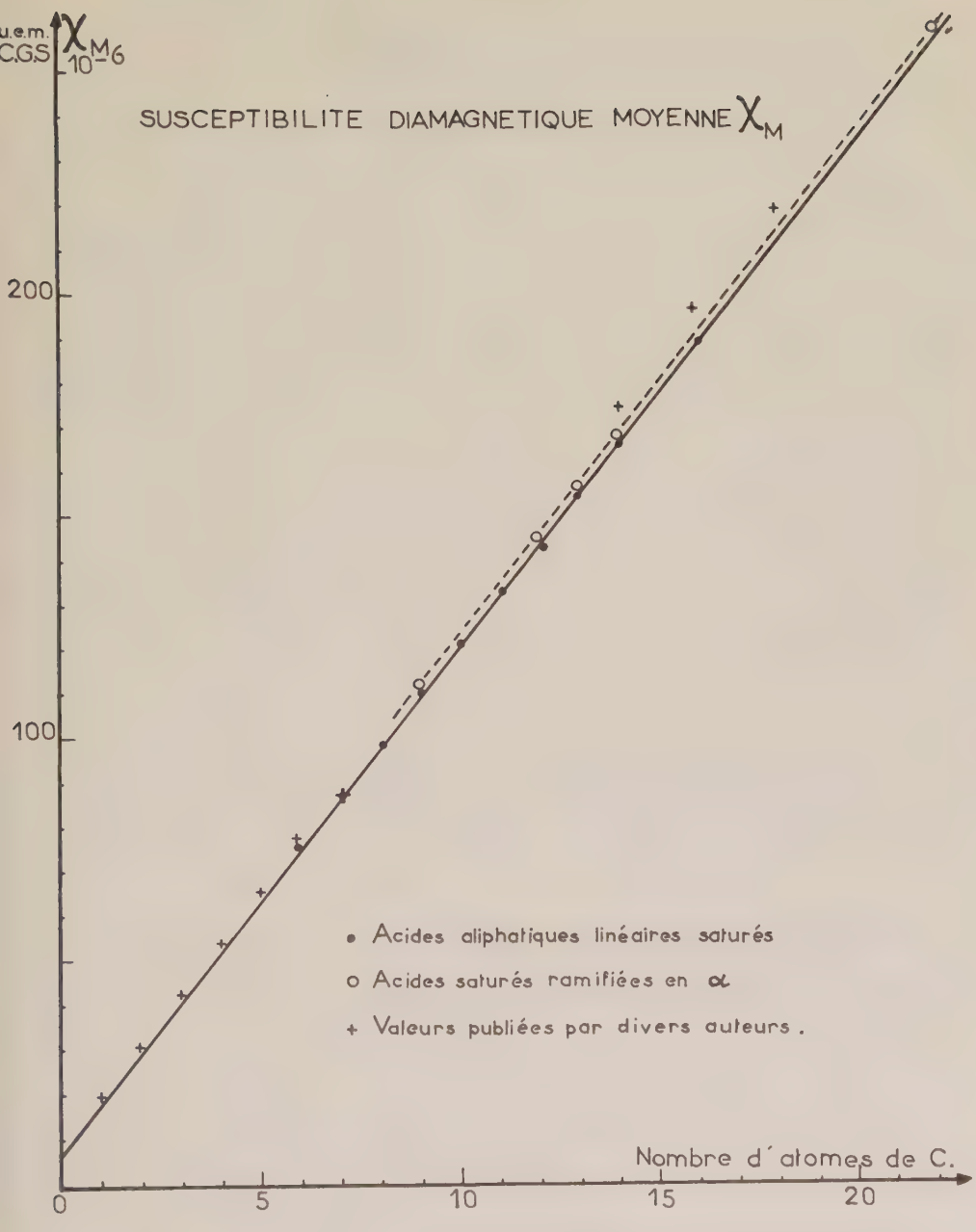

u.e.m. C.G.S
χ_M 10^{-6}
SUSCEPTIBILITE DIAMAGNETIQUE MOYENNE χ_M
200
100
• Acides aliphatiques linéaires saturés
o Acides saturés ramifiées en α
+ Valeurs publiées par divers auteurs.
Nombre d'atomes de C.
0
5
10
15
20

Fig. III

Tableau II

SUSCEPTIBILITÉS DIAMAGNÉTIQUES MOYENNES DES ACIDES SATURÉS LINÉAIRES NORMAUX, CYCLIQUES ET RAMIFIÉS EN α

Composés	Valeurs expérimentales	Valeurs calculées	Bibliographie
* Acide caproïque	77,4	77,0	76,6 (95) 78,1 (92) 78,5 (94)
* Acide heptanoïque	88,6	88,4	88,5 (95) 89,7 (92)
* Acide caprylique	100,1	99,8	99,5 (95) 101,6 (92)
* Acide nonylique	112,1	111,2	
** Acide caprique	123,3	122,6	
** Acide undécanoïque	134,1	134,0	
** Acide laurique	145,0	145,4	
** Acide tridécylique	156,5	156,8	
** Acide myristique	167,4	168,2	176,0 (93)
** Acide palmitique	190,8	191,0	198,6 (93)
* Acide méthyl-2 octanoïque	113,2	112,1	
* Acide méthyl-2 dodécanoïque	157,9	157,7	
* Acide éthyl-2 décanoïque	146,4	146,3	
* Acide éthyl-2 dodécanoïque	169,7	169,1	
** Acide diméthyl-2.2 dodécanoïque	170,2	169,9	
** Acide décyl-2 dodécanoïque	261,2	260,2	
** Acide cyclohexyl-2 dodécanoïque	210,6	210,6	
** Acide phényl-2 acétique	83,1	81,5	82,1 (100) 82,7 (101)
** Acide phényl-2 éthyl-2 acétique	104,5	105,1	
** Acide diphényl-2.2 acétique	131,4	132,1	124,5 (100)
** Acide phényl-2 dodécanoïque	195,7	196,2	
* Acide éthyl-2 phényl-2 dodécanoïque	217,6	220,0	
** Acide diphényl-2.2 dodécanoïque	246,4	247,0	

* Acides liquides à la température de 25°C

** Acides solides à la température de 25°C

$$\chi_{(-CH_2-)} = -\ 11,45.\ 10^{-6}$$

et celui des O_2 des acides :

$$\chi_{(O_2\ acide)} = -\ 8.\ 10^{-6}$$

valeurs très voisines de celles indiquées par PASCAL, PACAULT, HOARAU (98).

$$\chi_{(CH_2)} = -\ 11,40.\ 10^{-6} \quad \text{et} \quad \chi_{(O_2 acide)} = -\ 7,75.\ 10^{-6}$$

Il n'est donc pas étonnant que les susceptibilités diamagnétiques moyennes de ces composés obéissent à la systématique magnéto-chimique ; valeurs que nous trouvons dans les colonnes (2) et (3) du tableau.

Les acides ramifiés en α ont des susceptibilités diamagnétiques moyennes supérieures en valeur absolue à celles des acides saturés linéaires normaux. Ceci est conforme à l'effet des ramifications signalé par PASCAL et par d'autres (94) (95) (99) (102) (103). On sait en effet que l'incrément de structure pour le groupe CH_3 (λ_{CH_3}) est de :

$$\lambda_{CH_3} = -\ 0,85.\ 10^{-6} \qquad (95)\ (98)$$

Nos résultats sont en bon accord avec la systématique (98).

L'acide phénylacétique a une susceptibilité diamagnétique moyenne supérieure à celle calculée. La différence est de l'ordre de 2 %. L'erreur expérimentale étant inférieure à 1 %, cette différence $\chi_{mes.} - \chi_{cal.}$ semble significative et on peut deviner dans cette augmentation une délocalisation électronique possible entre le cycle benzénique et la fonction carboxyle. On sait que la délocalisation des électrons augmente la valeur de χ_M (95) (102) (104) dans les systèmes benzénoïdes.

On ne retrouve pas cette exaltation de la susceptibilité magnétique dans les acides : diphényl-acétique, phényl-2 dodécanoïque, diphényl-2.2 dodécanoïque et éthyl-2 phényl-2 dodécanoique. La *non planéité*, des cycles benzéniques et de la fonction carboxyle, due à l'empêchement stérique, inhibe la délocalisation des électrons π, et en conséquence la loi d'additivité reste applicable comme on le constate.

La comparaison entre les valeurs trouvées des susceptibilités diamagnétiques moyennes des acides normaux et celles des acides ramifiés, confirme bien l'hypothèse d'un *"accident de structure"* que nous avons crée sur le carbone en α de la fonction carboxyle.

CHAPITRE III

CONSTANTE D'IONISATION DES ACIDES

Divers auteurs ont remarqué l'effet des substituants en α sur la fonction carboxyle. Déjà, vers le début de ce siècle OSTWALD (105), VERKADE (106), WHITE et JONES (107) ont constaté, qu'il existe une constante de dissociation différente entre les acides butyrique et isobutyrique. Récemment, BRIGHT et BRISCOE (108), HAMMOND et HOGLE (109), puis NEWMAN et ses collaborateurs (110) (111) ont étudié les constantes d'ionisation de nombreux acides aliphatiques ou aromatiques substitués.

Dans notre travail, nous avons pensé qu'il serait intéressant de voir l'effet de divers substituants sur la fonction carboxyle. En effet, on peut s'attendre à ce que des groupements alcoyles en α de la fonction carboxyle produisent un effet inductif qui diminue l'acidité et que les radicaux phényles en α produisent un effet mésomère par leurs électrons π et fassent augmenter la force de l'acide. A ces deux effets s'ajoute encore l'influence de l'encombrement stérique.

TECHNIQUE

Les auteurs précédemment cités ont employé divers solvants pour mesurer la constante d'ionisation de ces acides (eau ou mélange d'eau avec méthanol, éthanol ou dioxane) à des températures variables selon la solubilité de ces derniers.

Pour nos mesures, nous avons choisi un mélange d'eau-éthanol (20-80) à la température de 25°C.

Nous avons pris toutes les précautions pour que les résultats soient comparatifs. Le mélange eau-éthanol est préparé en une seule fois. La solution d'hydroxyde de sodium dans l'éthanol est préparée à partir de solutions étalonnées dissoutes dans une quantité adéquate d'éthanol pour obtenir une solution 0,2 N. Elle est préparée pour toutes les mesures qui se répartissent sur une durée de dix jours.

Les mesures ont été faites dans une cellule à double paroi, à circulation d'eau, thermostatée à 25° ± 0,1°C sous atmosphère d'azote. Nous avons pesé directement dans la cellule, avec une incertitude de 5.10^{-4} g. 1.10^{-3} mole d'acide que nous avons dissous dans 50 ml du mélange eau-éthanol, puis neutralisé par 5 ml d'hydroxyde de sodium alcoolique 0,2 N.

Nous avons employé un potentiomètre "Radiometer pHM4c" gradué au 1/100e d'unité pH et une burette au 1/50e de ml. Avant chaque mesure, nous avons étalonné l'appareil par des solutions tampons de référence.

RÉSULTATS

Après plusieurs mesures pour un même acide, notre précision est supérieure à 3/100e d'unité de pH au voisinage de pKa. Nos résultats sont consignés dans le tableau IV et représentés par les figures IV et V.

DISCUSSION

Nous remarquons que le point de neutralisation des acides organiques se trouve au voisinage de pH = 12 et les parties de courbes au voisinage des pKa sont parallèles.

La valeur pKa = 7, 18 - 7, 19 des acides gras (acides laurique et caprylique) que nous avons déterminée est en bon accord avec la valeur trouvée par BRIGHT et BRISCOE (7,21 pour l'acide caproïque) dans les mêmes conditions (108).

Ce fait semble donc confirmer que la longueur de la chaîne principale des acides gras n'a aucun effet sur la fonction carboxyle et ne modifie pas la valeur du pKa. Par exemple : les acides phényl-2 hexanoïque et phényl-2 dodécanoïque d'une part, et les acides méthyl-2 octanoïque et méthyl-2 dodécanoïque d'autre part, ont des valeurs identiques.

Tableau IV

CONSTANTES D'IONISATION DES ACIDES GRAS NORMAUX ET RAMIFIÉS EN α

Composés	pKa
Acide caprylique	7, 19
Acide laurique	7, 18
Acide méthyl-2 octanoïque	7, 43
Acide méthyl-2 dodécanoïque	7, 43
Acide éthyl-2 décanoïque	7, 54
Acide éthyl-2 dodécanoïque	7, 53
Acide décyl-2 dodécanoïque	7, 61
Acide cyclohexyl-2 dodécanoïque	7, 70
Acide diméthyl-2. 2 dodécanoïque	7, 93
Acide phényl-2 hexanoïque	7, 08
Acide phényl-2 dodécanoïque	7, 08
Acide diphényl-2. 2 dodécanoïque	7, 31
Acide éthyl-2 phényl-2 dodécanoïque	7, 66

Le remplacement d'un ou deux hydrogènes en α par des groupes alcoyles fait augmenter la valeur des pKa. En effet, le remplacement par un groupe méthyle fait passer le pKa de 7, 18 à 7, 43, cette valeur atteint 7, 93 pour deux groupes méthyles.

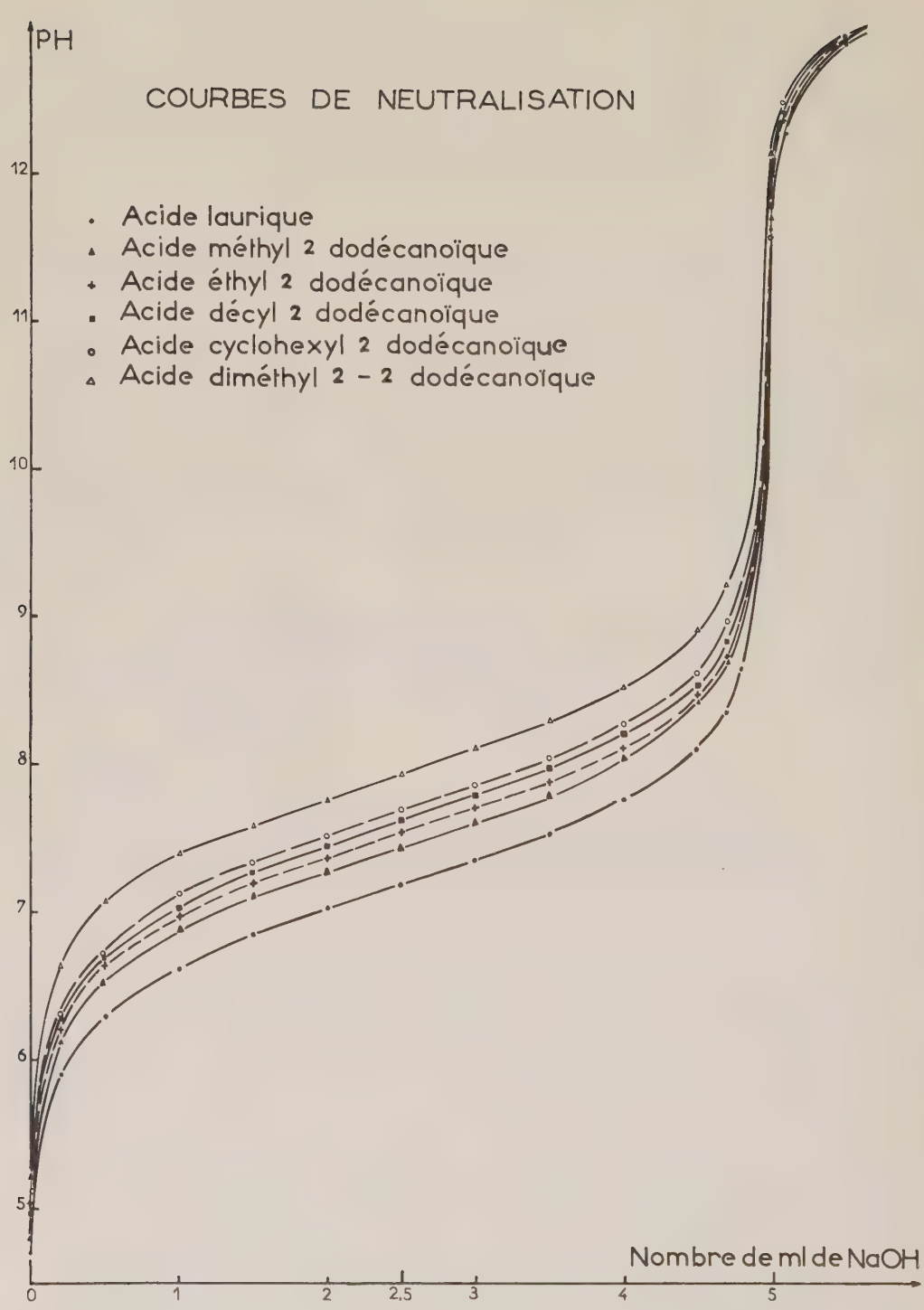

PH
COURBES DE NEUTRALISATION
Acide laurique
Acide méthyl 2 dodécanoïque
Acide éthyl 2 dodécanoïque
Acide décyl 2 dodécanoïque
Acide cyclohexyl 2 dodécanoïque
Acide diméthyl 2 - 2 dodécanoïque
12
11
10
9
8
7
6
5
0
1
2
2,5
3
4
5
Nombre de ml de NaOH

Fig. IV

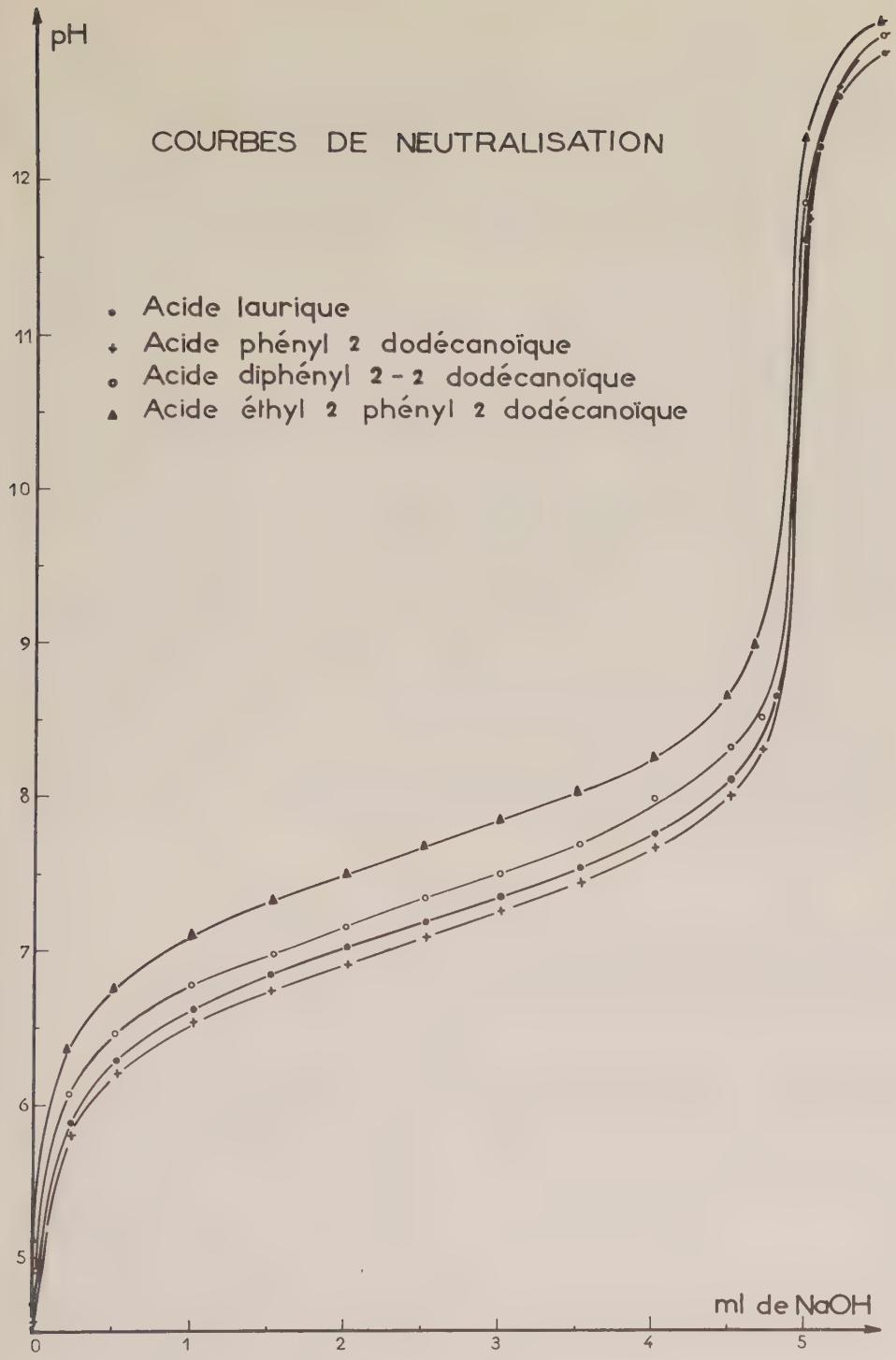

pH
COURBES DE NEUTRALISATION
Acide laurique
Acide phényl 2 dodécanoïque
Acide diphényl 2 - 2 dodécanoïque
Acide éthyl 2 phényl 2 dodécanoïque
12
11
10
9
8
7
6
5
0
1
2
3
4
5
ml de NaOH

Fig. V

Si la chaîne des substituants s'allonge, le pKa n'augmente sensiblement que pour les premiers termes, ainsi le radical éthyle porte la valeur du pKa à 7,53, tandis que le radical décyle n'atteint seulement que 7,61 ; le groupement cyclohexyle donne une valeur de pKa supérieure et atteint 7,70.

Ces résultats sont comparables à ceux de HAMMOND et HOGLE (109). A la température de 40° et avec un mélange méthanol-eau (50 - 50 %) ils ont trouvé les valeurs : 6,25 pour l'acide méthyl *t.*-butyl-acétique, 6,32 pour l'acide éthyl *t* -butyl-acétique et 6,72 pour l'acide diméthyl *t.*-butyl-acétique.

On s'attend d'autre part, à ce que les groupes phényles par leurs électrons π influent, par effet mésomère, sur la fonction carboxyle et renforcent l'acidité ; la valeur pKa = 7,08 des acides phényl-2 hexanoïque et phényl-2 dodécanoïque démontre que cet effet mésomère est peu marqué. Ceci est peut être du à l'effet stérique : *la non coplanéité empêche la résonance*, selon NEWMAN (110) et comme nous l'avons signalé au chapitre précédent. D'ailleurs le fait que l'acide diphényl-2.2 dodécanoïque a un pKa (7,31) plus fort que celui de l'acide laurique, confirme cette hypothèse. La valeur 7,66 du pKa de l'acide éthyl-2 phényl-2 dodécanoïque montre que le groupe phényle n'a aucun effet par empêchement stérique et que c'est le groupe éthyle qui fait augmenter cette valeur par son effet inductif.

Dans le cas des acides précédemment cités, contrairement à ce que l'on pouvait attendre d'après l'hypothèse de HAMMON et HOGLE (109) reprise par NEWMAN (111) qui supposent que l'effet stérique des substituants empêche la solvatation de la fonction carboxyle et fait diminuer la force de l'acide ; l'acide diphényl-2.2 dodécanoïque est plus encombré que l'acide éthyl-2 phényl-2 dodécanoïque. Ce qui prouve que dans ce cas particulier l'effet inductif est plus important que l'effet stérique.

Il semble donc que la fonction carboxyle est sensible à la proximité des substituants par la modification de l'environnement électronique et géométrique de la molécule.

CHAPITRE IV

ÉTUDE PAR LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

La fonction carboxyle présente une structure électronique particulière capable d'influencer les deux hydrogènes situés sur le carbone en α de cette fonction.

HOPKINS (112) (113), STOREY (114), CHAPMAN (115) et d'autres auteurs (116) (117), par leurs travaux remarquables, ont établi des listes des positions approximatives des radicaux fréquemment identifiés dans les chaînes des acides gras et des huiles, et par la suite les ont appliquées à l'analyse ou à la détermination des structures des divers corps gras. Plus récemment dans le livre "Analysis and Characterization of Oils, Fats and Fatty Products" (118) KEUNING a fait une synthèse des recherches des auteurs précédemment cités.

Dans notre travail nous avons remplacé ces deux hydrogènes par un ou deux substituants. Nous avons alors observé le comportement de l'hydrogène restant des monosubstitués, et dans le cas des disubstitués l'effet produit sur le reste de la chaîne, notamment celui des hydrogènes fixés sur le carbone voisin.

TECHNIQUES

Dans ses premiers résultats, HOPKINS (112) prend comme origine la bande $-CH_2-$ et il note le déplacement de $(-CH_2-)_\alpha = -1,0$ pour l'acide laurique et l'huile de coprah. Dans un travail récent, il reporte la référence au tétraméthylsilane (T. M. S.) (10 unités ppm) ainsi que CHAPMAN, HASHIMOTO etc...

KEUNING, HARLAN et nous même avons pris le tétraméthylsilane comme référence interne et origine. Les mesures étant faites sur le "VARIAN. A. 60", avec comme solvant le tétrachlorure de carbone ; les déplacements chimiques δ étant exprimés en ppm.

RÉSULTATS

Nous avons enregistré les spectres d'une vingtaine de composés. Nous en reproduisons neuf parmi les plus significatifs (Fig. VI, VII, VIII) et les positions des bandes sont consignées dans le tableau V, où sont également reportées quelques valeurs publiées par divers auteurs (119) (120).

La précision des mesures est de 0,04 ppm.

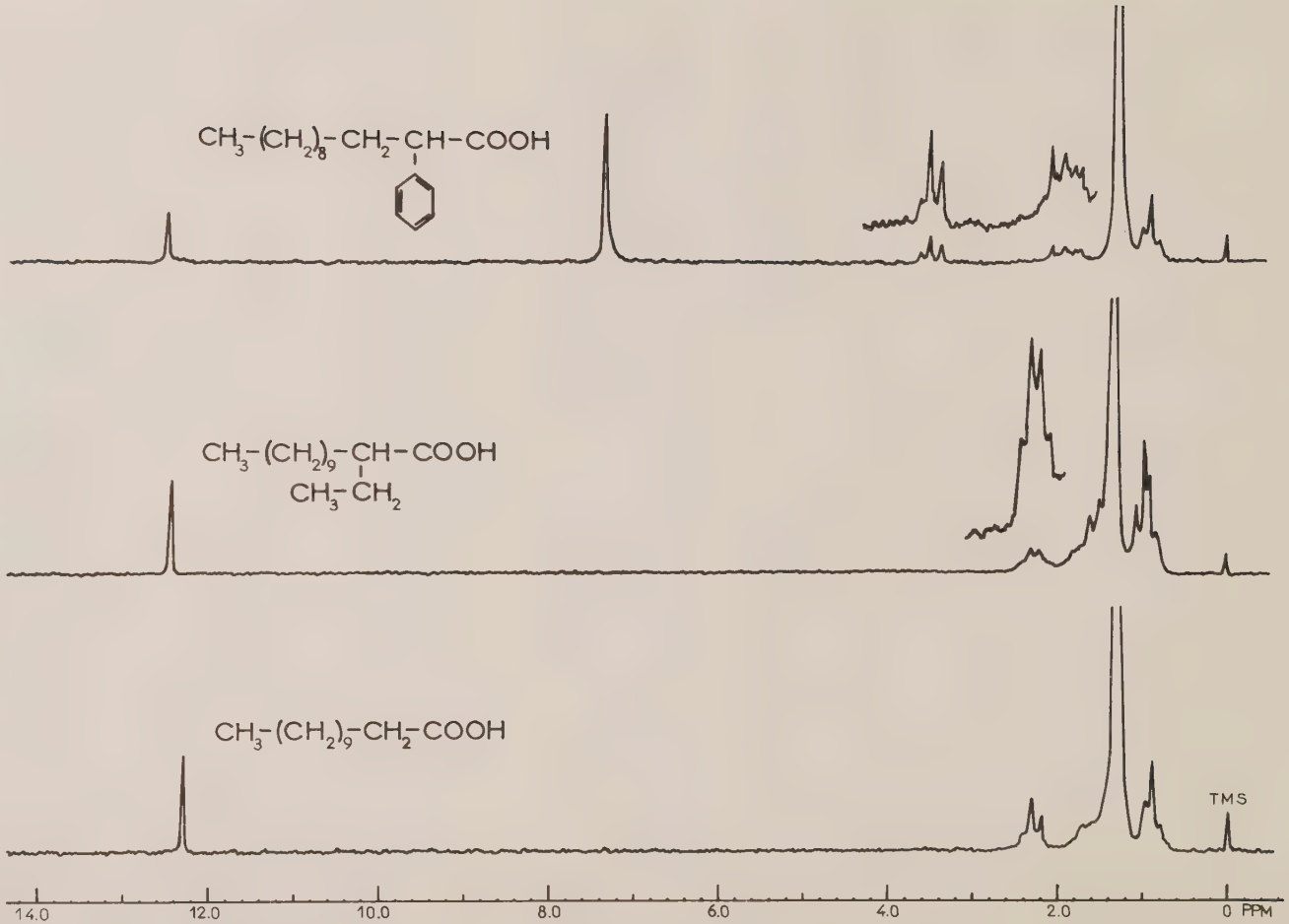

CH3-(CH2)8-CH2-CH-COOH
CH3-(CH2)9-CH-COOH
CH3-CH2
CH3-(CH2)9-CH2-COOH
TMS
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0 PPM

Fig. VI

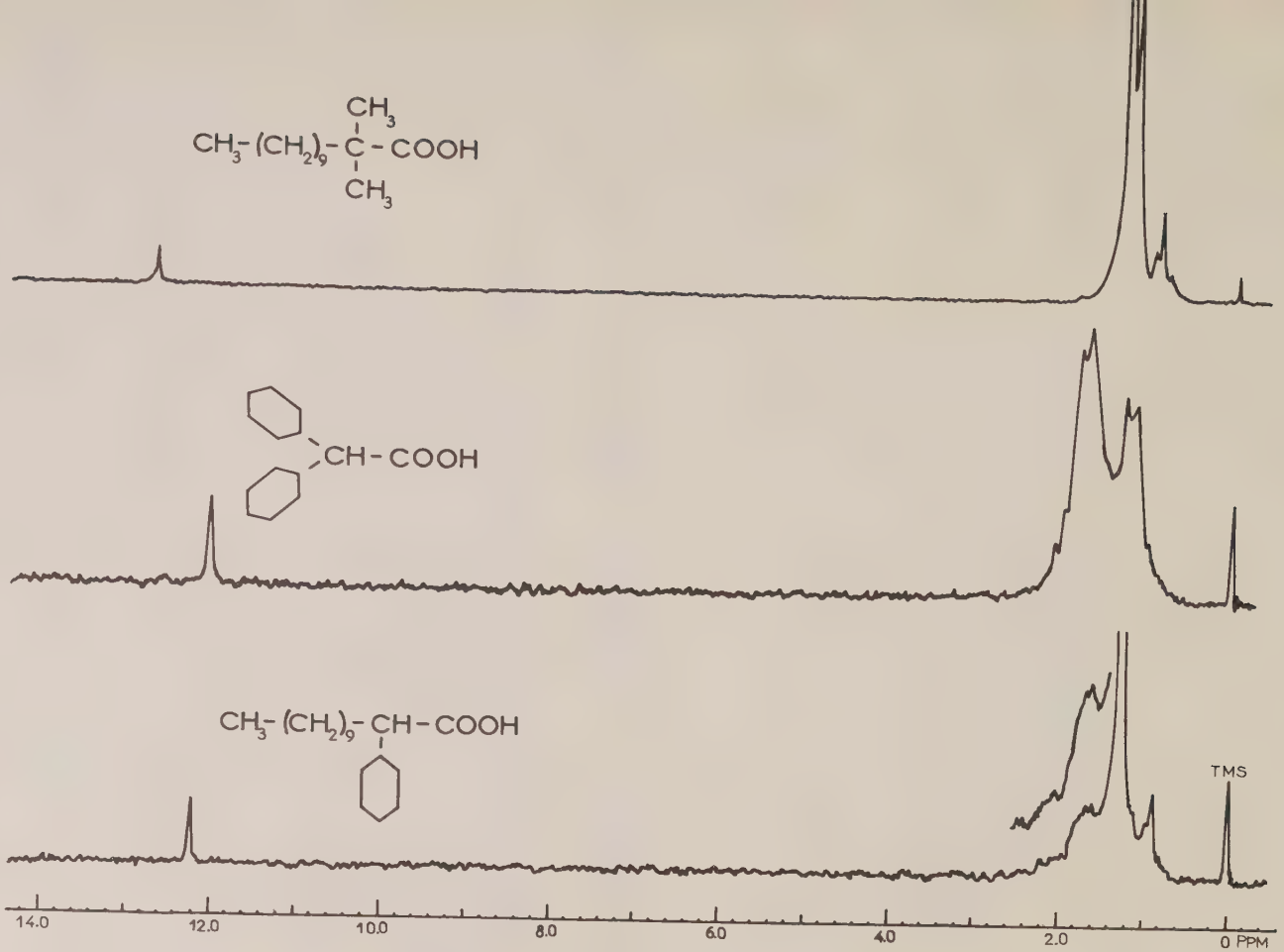

CH3
CH3-(CH2)9-C-COOH
CH3
CH-COOH
CH3-(CH2)9-CH-COOH
TMS
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0 PPM

Fig. VII

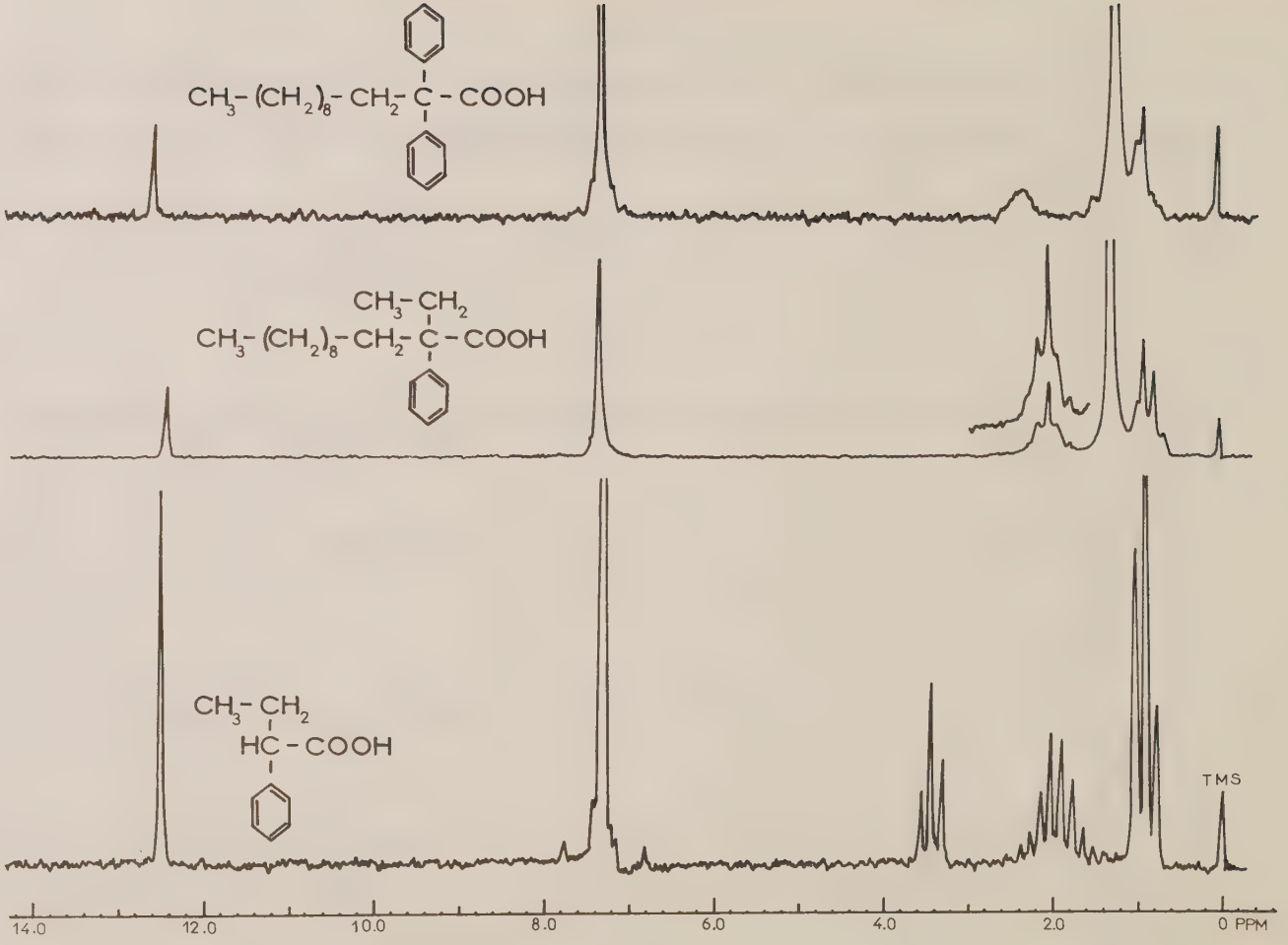

CH3-(CH2)8-CH2-C-COOH
CH3-CH2
CH3-(CH2)8-CH2-C-COOH
CH3-CH2
HC-COOH
TMS
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0 PPM

Fig. VIII

DISCUSSION

Les acides laurique (Fig. VI) et caprylique donnent les bandes attendues δ : CH_3-= 0,88 ; $-CH_2-$ = 1,28-1,31 ; $(-CH_2-)_\alpha$ = 2,30-2,32. En changeant l'origine nous obtenons les résultats énoncés par HOPKINS (112) (113).

Nous remarquons d'autre part que pour tous les acides, le déplacement chimique du groupe méthyle et des groupes méthylènes de la chaîne principale (sauf ceux placés au voisinage de la fonction carboxyle) sont respectivement de 0,88 ± 0,02 et 1,28 ± 0,04 ppm. Le groupe méthylène en α donne un déplacement approximatif de 2,30 ppm.

Comme l'indique HOPKINS (113), nous constatons également que la position du proton de la fonction carboxyle n'est pas spécifique. Ceci est dû au phénomène d'association par liaison hydrogène. On sait (121) (122) que la raie d'absorption de résonance nucléaire du proton engagé dans une liaison hydrogène est déplacé vers le champ faible par rapport à celle du proton non perturbé. Comme la durée d'excitation du proton dans les états "associés et libres" est courte par rapport à la période du champ excitant la résonance, on n'observe qu'une seule raie située en position moyenne pondérée des raies correspondant aux protons dans les divers états (123).

Pour étudier l'influence des substituants sur les hydrogènes voisins de la fonction carboxyle, nous examinons successivement le cas des radicaux alcoyles, cyclohexyles et phényles.

Radicaux alcoyles

Comme nous n'observons pas l'effet des groupes alcoyles sur l'hydrogène en α restant des monosubstitués, nous pouvons dire qu'il reste encore au voisinage de δ = 2,32 ± 0,06 ppm. Cette bande disparait quand le carbone devient quaternaire (acide diméthyl-2.2 dodécanoïque Fig. VII).

Inversement la fonction carboxyle crée un faible déplacement des groupes méthyles des substituants à chaînes alcoyles courtes. Les radicaux méthyles du carbone en α de la fonction carboxyle se trouvent déplacés vers δ = 1,16 ± 0,02 ppm. Ces résultats sont en bon accord avec l'hypothèse de JACKMAN (120) selon laquelle un groupe méthyle placé en α de la fonction carboxyle subit un déplacement chimique de 0,25 ppm. Les groupes méthyles se trouvant sur les radicaux éthyles sont moins perturbés et se placent donc vers δ = 0,96 ± 0,02 ppm. Les valeurs trouvées pour les acides propionique et butyrique confirment ces résultats. Si la chaîne s'allonge, nous ne voyons aucun effet de déplacement, par exemple dans le cas du radical décyle.

Radicaux cyclohexyles

Dans le spectre de l'acide cyclohexyl-2 dodécanoïque, l'hydrogène en α de la fonction carboxyle donne une faible bande δ = 2,08 ppm ; d'autre part nous observons une nouvelle δ = 1,65 ppm.

Pour bien situer cette dernière, nous avons étudié également les spectres des acides cyclohexyl-acétique et dicyclohexyl-acétique. Nous notons les valeurs suivantes :

Acide cyclehexyl-acétique δ = 1,22 ; 1,67 ; 2 20 ; 12,32 ppm.

Acide dicyclohexyl-acétique δ = 1,20 ; 1,68 ; 2,04 ; 12,02 ppm.

Tableau V

POSITION DES BANDES CORRESPONDANT AUX DIFFÉRENTS GROUPES STRUCTURAUX DES ACIDES ÉTUDIÉS

(ppm) TMS références et origine

COMPOSÉS	CH_3	$-CH_2-$	α(CH ou CH_2)	β-CH_2	Cyclo	Phényl	-COOH
Acide propionique	1,17		2,42				12,20
Acide butyrique	0,98		2,23	1,68			12,10
Acide laurique	0,88	1,28	2,30				12,29
Acide caprylique	0,88	1,31	2,32				12,08
Acide méthyl-2 octanoïque	0,88(1,18)	1,26	2,26				12,02
Acide méthyl-2 dodécanoïque	0,88(1,14)	1,27	2,35				12,45
Acide diméthyl-2.2 dodécanoïque	0,88(1,18)	1,29					12,62
Acide éthyl-2 décanoïque	0,88(0,94)	1,30	2,26				12,42
Acide éthyl-2 dodécanoïque	0,89(0,98)	1,29	2,22				12,43
Acide décyl-2 dodécanoïque	0,90	1,27	2,30				12,43
Acide cyclohexyl-acétique			2,20		1,22-1,67		12,32
Acide dicyclohexyl-acétique			2,04		1,20-1,68		12,02
Acide cyclohexyl-2 dodécanoïque	0,88	1,26	2,08		1,65		12,20
Acide phényl acétique			3,60			7,30	12,06
Acide phényl-2 butanoïque	0,88		3,43	1,95		7,29	12,49
Acide phényl-2 hexanoïque	0,87	1,29	3,47	1,92		7,27	12,35
Acide phényl-2 dodécanoïque	0,88	1,24	3,48	1,84		7,30	12,46
Acide diphényl-2.2 dodécanoïque	0,88	1,24		2,31		7,29	12,54
Acide phényl-2 éthyl-2 dodécanoïque	0,89(0,80)	1,27		2,02		7,30	12,40
Cyclohexane [Jackman (120)]					1,44		
Ethyl benzène [Jackman (120)]	1,25	2,62				7,21	
Ethyl benzène [Varian (119)]		2,68				7,23	

Nous attribuons la valeur δ = 2,04 - 2,20 à la résonance des hydrogènes placés en α de la fonction carboxyle et les valeurs δ = 1,20 ± 0,02 et 1,68 ± 0,02 ppm aux radicaux cyclohexyles.

D'après JACKMAN (120) le cyclohexane donne une bande à 1,44 ppm., dans le cas du méthyl-cyclohexane cette bande est élargie et atteint la valeur de 1,50 ppm. Dans notre cas le groupe cyclohexyle se trouve séparé en deux bandes 1,20 et 1,68 ppm.

Ce fait pourrait peut être s'expliquer par l'effet diamagnétique de la fonction carboxyle. Un déplacement opposé des hydrogènes serait observé suivant qu'ils se trouvent à l'intérieur ou a l'extérieur du cône formé par (C = O) de la fonction carboxyle. Ainsi la bande déplacée vers la région des champs forts (1,20 ppm) serait due aux hydrogènes situés à l'intérieur du cône et la bande déplacée vers la région des champs faibles (1,68 ppm) serait due à ceux placés à l'extérieur.

Nous avons fait les modèles moléculaires de ces acides et constaté que ce cas n'existe que dans les positions instables.

Radicaux phényles

En plus des bandes

δ : CH_3 = 0,88 ; $-CH_2-$ = 1,24 - 1,29 ; -COOH = 12,3 - 12,4

nous en notons trois nouvelles :

δ = 1,84 - 1,92 ; 3,47 - 3,48 ; 7,27 - 7,30 ppm.

La bande 7,28 - 7,30 ppm. que nous trouvons dans tous les spectres ayant des groupes phényles, caractérise bien ce radical. Ce résultat concorde avec les valeurs données par divers auteurs (119) (120).

Nous attribuons la bande δ = 3,48 ppm à l'hydrogène placé en α de la fonction carboxyle et du groupe phényle. Cette dernière, ayant des pics bien séparés dans le spectre de l'acide phényl-2 butyrique, disparaît dans les spectres des acides disubstitués (diphényl-2.2 dodécanoique, phényl-2 éthyl-2 dodécanoïque) ce qui confirme bien cette hypothèse. Fig. VIII.

D'ailleurs d'après la règle de SHOOLERY sur l'additivité des effets des substituants, on doit s'attendre à ce que le déplacement chimique de l'hydrogène restant soit grand. Car le groupe méthylène de l'éthyl-benzène a une bande δ = 2,62 - 2,68 ppm. valeur nettement supérieure à celle des alcanes normaux ; donc le groupe phényle donne un déplacement important.

Nous remarquons également que le groupe méthyle, se trouvant en β du radical phényle de l'éthyl-benzène, a un déplacement chimique plus grand (δ : 1,25 ppm) que ce qu'on devait attendre. D'après JACKMAN (120) le groupe phényle en β d'un méthyle ou d'un méthylène crée un déplacement supplémentaire de 0,35 ppm.

Donc, nous attribuons les bandes placées au voisinage de 2,0 ppm. aux hydrogènes placés sur le carbone en β de la fonction carboxyle et du groupe phényle. L'acide phényl-acétique qui ne possède pas cette bande nous permet de bien vérifier cette hypothèse. L'acide diphényl-2.2 dodécanoïque qui la déplace vers la région des champs faibles (2,31 ppm) semble montrer que l'effet des deux groupes phényles s'ajoute même quand ils se trouvent en position β (Fig. VIII).

Cette étude confirme bien l'hypothèse selon laquelle l'hydrogène en α de la fonction carboxyle et des substituants a, par rapport aux autres hydrogènes de la chaîne, une structure électronique particulière. Si les substituants possèdent des électrons assez mobiles (les électrons π des groupes phényles par exemple) on constate que cet effet s'étend jusqu'aux hydrogènes en β.

Inversement la fonction carboxyle, peut également influencer des substituants comme nous l'avons constaté pour les groupes alcoyles.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLÉCULAIRE

Dans un travail remarquable sur les alcanes normaux, ramifiés et halogénés, CLEMENT et BOTHOREL (124) (125) (126) ont mis en évidence leur structure moléculaire. Par l'étude de la diffusion Rayleigh dépolarisée ces auteurs ont déterminé les anisotropies optiques moléculaires d'un certain nombre d'alcanes normaux, ramifiés ou halogénés, des liquides purs ou en solution dans divers solvants. *Ces anisotropies optiques moléculaires dépendent essentiellement de la structure géométrique et électronique de la molécule.*

En appliquant cette méthode aux acides saturés linéaires aliphatiques ou ramifiés en α nous espérons en tirer quelques renseignements sur la structure géométrique de la chaîne hydrocarbonée principale de l'acide en solution dans un solvant non polaire qui est dans notre cas le cyclohexane.

A - DÉFINITION ET FORMULES

L'anisotropie optique moléculaire γ^2 peut être définie par l'expression (124)

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}\left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2\right]$$

avec α_{xx}, α_{yy}, α_{zz} les polarisabilités principales de la molécule.

Si des molécules anisotropes sont en solution dans un solvant anisotrope avec une lumière mono-chromatique, on a la relation suivante entre γ^2 et l'intensité diffusée par la solution ($i_{solution}$) (127).

$$\gamma^2 = \frac{135\,\lambda^4}{16\,\pi^4\,N}\,M\,\frac{1}{c}\left[i_{solution}\,\frac{1}{(n^2+2)^2} - \frac{i_o^\circ\,c_o}{d^\circ}\,\frac{1}{(n_o^2+2)^2}\right]\frac{1}{VE_z^2}$$

λ la longueur d'onde du faisceau excitateur

N le nombre d'Avogadro

M la masse moléculaire du composé

c la concentration du composé

c_o la concentration du solvant

n l'indice de réfraction du composé

n_o l'indice de réfraction du solvant pur

i_o° l'intensité diffusée par le solvant pur

d la densité de la solution

d_o la densité du solvant pur

V le volume diffusant

E_z l'amplitude du champ électrique de l'onde lumineuse incidente.

Les valeurs accessibles aux mesures sont $\frac{i_s \text{ (solution)}}{i_o^\circ \text{ (solvant)}}$; on peut donc écrire :

$$\gamma^2 = \frac{135\,\lambda^4}{16\,\pi^4} \cdot \frac{1}{N} \cdot \frac{1}{VE_z^2} \cdot \frac{M}{c}\left[\frac{i_s}{i_o^\circ}\frac{1}{(n^2+2)^2} - \frac{c_o}{d_o}\frac{1}{(n_o^2+2)^2}\right] i_o^\circ$$

en pratique on a

$$\gamma^2 = A' \frac{M}{c}\left[\left(\frac{i_s}{i_o^\circ}\right)_{corrigé} \frac{1}{(n^2+2)^2} - \frac{c_o}{d_o}\frac{1}{(n_o^2+2)^2}\right] i_o^\circ$$

avec

$$\left(\frac{i_s}{i_o^\circ}\right)_{corrigé} = \left(\frac{i_s}{i_o^\circ}\right)_{mesuré} \times \frac{n^2\,(solution)}{n_o^2\,(solvant)}$$

pour

$$\lambda = 5460\ \text{Å} \qquad A' = \frac{135\,\lambda^4}{16\,\pi^4} \times \frac{1}{N} \times \frac{1}{VE_z^2} = 12,788.10^5$$

B - TECHNIQUE

1/ Composés utilisés

Nos produits de synthèse sont chimiquement purs comme nous l'avons constaté dans la première partie de ce travail. Les acides linéaires saturés normaux qui ont été étudiés par chromatographie en phase gazeuse le sont également.

Le cyclohexane pur pour cryoscopie utilisé comme solvant présente un spectre ultraviolet pratiquement identique à celui du cyclohexane de qualité spectrophotométrique et leurs anisotropies optiques mesurées sont identiques. De plus, toutes précautions ont été prises pour disposer d'un solvant parfaitement homogène pendant l'étude d'une série de composés.

Pour s'assurer que ces corps ne contiennent pas de produits fluorescents, nous dissolvons les acides dans le cyclohexane. Ces solutions sont filtrées sous pression sur du charbon actif pulvérulent. On élimine le solvant par évaporation sous vide à la trompe à eau.

Nous ne pouvons pas filtrer directement la solution de concentration connue sur le charbon actif comme l'avait préconisé CLÉMENT (124) dans le cas des molécules peu polaires (alcanes normaux et ramifiés). En effet nous

constatons une variation de concentration importante entre la solution mère et la solution filtrée par mesure d'indice de réfraction, ceci est dû probablement à l'absorption préférentielle des molécules d'acides sur le charbon.

2/ Préparation des solutions

Les produits sont pesés directement dans une fiole jaugée préalablement étalonnée, à 1.10^{-3} g. près. L'ajustage de la solution se fait dans le bain thermostaté à 25° ± 0,1°C. Les concentrations sont connues dans ces conditions, à quelques dizaines de mg. dans 100 ml de solution.

3/ Mesures de l'indice de réfraction et de la densité

Les mesures de l'indice de réfraction des solutions sont faites dans les mêmes conditions qu'au premier chapitre de cette partie.

On mesure la densité des solutions en utilisant les fioles jaugées précédemment citées.

4/ Dépoussiérage des solutions

L'étude de diffusion Rayleigh dépolarisée des liquides exige que ceux-ci soient "optiquement purs", c'est-à-dire exempts de poussières ou particules étrangères qui apportent par réflexion ou par réfraction, une contribution à la propre diffusion du liquide.

Nous employons la méthode mise au point par CLÉMENT (127) en filtrant les solutions sous pression. La filtration des solutions se fait directement sur plaquette de verre fritté de porosité très faible (diamètre moyen des pores 1 μ). Après trois passages, la solution est "pratiquement pure" pour les mesures. Les concentrations de la solution mère et de la solution filtrée sont alors contrôlées par la mesure de l'indice de réfraction et on constate qu'elles ne varient pas.

5/ Appareil : le DELTAMÉTRE

L'appareil construit par PIAUD (128) et utilisé pour l'étude des alcanes par CLEMENT ou des molécules polyphényliques par UNANUE (129) complétement mis au point, permet des mesures simples et précises. En effet il remplace les deux appareils nécessaires auparavant pour l'étude de la diffusion Rayleigh.

Il s'agit d'un dispositif photométrique très sensible à tarage permanent grâce à un double faisceau. Le système de détection des flux lumineux est un photomultiplicateur d'électrons.

L'incertitude de mesure due au Deltamètre est de l'ordre de 3 % selon PIAUD.

C - RESULTATS

Les mesures ont été faites à 25°C. La longueur d'onde de la lumière incidente est de 5460 Å. CLEMENT (124) a montré que l'on pouvait négliger l'intensité des raies de diffusion Raman. L'intensité diffusée par effet Raman est au maximum cent fois plus faible que l'intensité de la raie Rayleigh sauf si on employait du tétrachlorure de carbone, ce qui n'est pas notre cas. Rappelons que les valeurs de γ^2 ont été calculées à partir d'une constante absolue de Lord RAYLEIGH du benzène en lumière naturelle égale à $16,3.10^{-6}$ cm^{-1} (130). Elles sont exprimées en Å .

Nos mesures sont consignées dans le tableau VI. La variation de γ^2 en fonction du nombre d'atomes de carbone n_c des acides est représentée sur la figure IX.

Tableau VI

ANISOTROPIES OPTIQUES MOLÉCULAIRES
DE QUELQUES ACIDES

COMPOSÉS	Anisotropie optique moléculaire
Acide acétique	9, 9
Acide propionique	11, 8
Acide butyrique	12, 7
Acide valérique	14, 7
Acide caproïque	15, 8
Acide heptylique	17, 7
Acide caprylique	19, 4
Acide nonylique	21, 5
Acide caprique	23, 0
Acide undécanoïque	25, 6
Acide laurique	26, 9
Acide myristique	31, 0
Acide méthyl-2 octanoïque	18, 2
Acide méthyl-2 dodécanoïque	24, 2
Acide éthyl-2 décanoïque	19, 6
Acide éthyl-2 dodécanoïque	22, 2
Acide diméthyl-2-2 dodécanoïque	24, 5
Acide décyl-2 dodécanoïque	41, 2
Acide cyclohexyl-2 dodécanoïque	55, 8
Acide phényl-2 dodécanoïque	78, 5
Acide diphényl-2-2 dodécanoïque	150
Acide éthyl-2 phényl-2 dodécanoïque	135

D - DISCUSSION

L'anisotropie optique moléculaire des acides linéaires saturés aliphatiques croit régulièrement avec le nombre d'atomes de carbone n_c. Cependant on peut remarquer que cette variation n'est pas exactement la même quand n_c est pair ou impair. Une explication possible de ce phénomène serait fournie par la différence d'énergie de rotation de la chaîne suivant la parité de n_c.

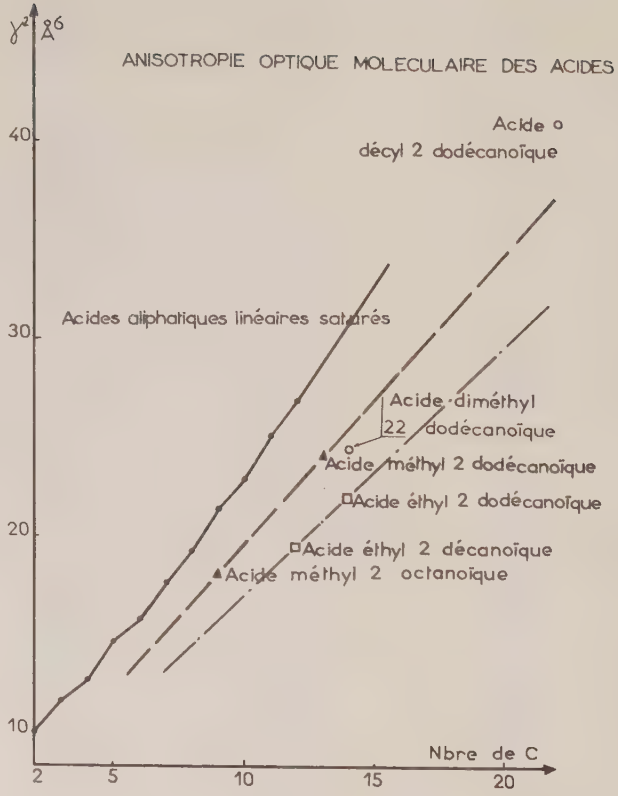

ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE DES ACIDES
γ² Å⁶
40
30
20
10
Acide o
décyl 2 dodécanoïque
Acides aliphatiques linéaires saturés
Acide diméthyl
22 dodécanoïque
Acide méthyl 2 dodécanoïque
Acide éthyl 2 dodécanoïque
Acide éthyl 2 décanoïque
Acide méthyl 2 octanoïque
Nbre de C
2
5
10
15
20

Fig. IX

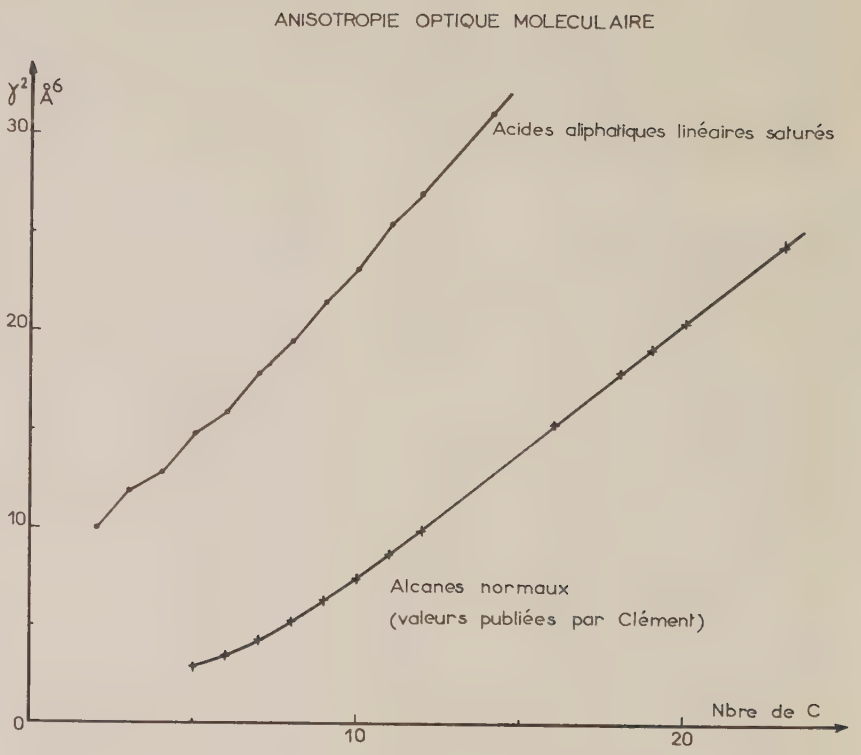

ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE
γ² Å⁶
30
20
10
0
Acides aliphatiques linéaires saturés
Alcanes normaux
(valeurs publiées par Clément)
Nbre de C
10
20

Fig. X

D'après l'étude de CLÉMENT et BOTHOREL (125) "un composé aliphatique saturé et linéaire aurait une anisotropie optique moléculaire maximale si toutes les liaisons atomiques carbone-carbone se trouvaient dans un plan formant une chaîne en zig-zag régulière". L'anisotropie optique moléculaire des acides gras ramifiés en α est nettement inférieure à celle des acides linéaires correspondants, ce qui confirme cette hypothèse. Car la ramification n'apporte automatiquement que des "isomères" qui détruisent la forme zig-zag régulière de la chaîne principale. Quand on passe du groupe méthyle au groupe éthyle, cet effet est plus important comme nous le constatons d'après les anisotropies optiques obtenues. Par contre quand le groupe substituant est aussi important que la chaîne principale comme le cas de l'acide décyl-2 dodécanoique, nous rétablissons une certaine symétrie dans la molécule et l'anisotropie optique moléculaire se rapproche de celle de l'acide linéaire correspondant.

D'autre part, des acides ramifiés voisins, comme l'acide diméthyl-2.2 dodécanoïque et l'acide éthyl-2 dodécanoïque qui ont des anisotropies optiques moléculaires différentes de plus de 10 % montrent que la diffusion Rayleigh dépolarisée peut être considérée comme une bonne méthode d'analyse de tels isomères.

Les anisotropies optiques moléculaires de quelques acides gras contenant des substituants cyclohexyles et phényles ont été également mesurées en solution dans le cyclohexane. La présence du cycle benzènique modifie considérablement l'anisotropie optique moléculaire de l'acide pour deux raisons : il est lui même très anisotrope et de plus grâce à son encombrement stérique, il interdit l'existence d'un certain nombre d'isomères de rotation interne.

Aux concentrations des solutions utilisées dans cette étude (0,1 à 2 moles/1) les acides gras se trouvent pratiquement sous la forme de dimères (131, 131a). Cette association apparaît quand on compare l'anisotropie optique de l'acide laurique ($n_c = 12$; $\gamma^2 = 26,9$ Å^6) à celle du laurate de méthyle ($n_c = 13$; $\gamma^2 = 16,1$ Å^6) qui est l'état monomère. La dimérisation tend à augmenter l'anisotropie optique molaire apparente du motif monomère pouvant aller jusqu'à la doubler.

En supposant que nous ayons des dimères et en employant les modules de γ_C, γ_H et Γ donnés par CLÉMENT et BOTHOREL (125) nous pouvons calculer à partir de γ^2 de l'acide acétique l'anisotropie optique γ_o de la fonction carboxyle.

Nous trouvons la valeur :

$$\gamma^a_{(-COOH)} = 3,4 \text{ Å}^3$$

D'après l'hypothèse de CLEMENT (124) selon laquelle on peut comparer les anisotropies optiques expérimentales des composés étudiés dans un même milieu, on suppose en première approximation que les perturbations créées par un solvant sur l'anisotropie optique de tous les solutés sont identiques, lorsque le solvant est peu anisotrope et ne donne lieu qu'à de faibles intéractions soluté-solvant, ce qui est notre cas avec le cyclohexane.

Dans la figure X nous avons reporté les valeurs trouvées par CLÉMENT sur les alcanes (124) et par nous mêmes sur les acides aliphatiques saturés linéaires dans le cyclohexane. Nous constatons que l'anisotropie optique moléculaire des acides croît plus rapidement que celle des alcanes. Ce fait pourrait peut être expliquer d'une part par des effets d'"association hydrogène"

entre acides, ce qui ferait augmenter la valeur de γ^2 et d'autre part par une structure plus étirée des chaînes aliphatiques des acides par rapport aux chaînes des alcanes étudiées par CLÉMENT (125) ce qui entrainerait également une croissance de γ^2.

Dans cette étude, nous voyons que les ramifications apportent des perturbations appréciables à l'anisotropie optique moléculaire de l'acide. Cette diminution de γ^2 est peut être due en partie à la modification de la structure géométrique de la molécule.

Les groupes cyclohexyles et phényles, par leur encombrement stérique, interdissent à la chaîne principale un certain nombre d'isomère de rotation interne.

Ainsi l'étude de l'anisotropie optique moléculaire par la diffusion Rayleigh dépolarisée nous renseigne sur la structure géométrique et sur les interactions intra et intermoléculaires.

CONCLUSION DE LA DEUXIÈME PARTIE

Dans cette étude physique, nous avons donc, en utilisant les moyens simples et traditionnels du laboratoire, déterminé les Constantes Physiques usuelles permettant de caractériser nos produits, de contrôler leur pureté et même d'aborder leur formule moléculaire semi-développée (Réfraction Moléculaire).

Les moyens d'investigation plus récents et plus fins (Résonance Magnétique Nucléaire, Diffusion Rayleigh Dépolarisée...) nous permettent de mieux connaître les structures géométrique et électronique de la molécule. Ces structures ainsi connues présentent des propriétés chimiques particulières que nous examinerons dans la prochaine partie de ce travail.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE CHIMIQUE
PRÉPARATION ET ÉTUDE
DE QUELQUES PERACIDES

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons constaté une influence très appréciable des substituants en α sur la fonction carboxyle.

D'autre part, d'après les études de LEFORT sur la décomposition des peracides aliphatiques [(132) à (135)], nous savons que, sous certaines conditions opératoires, l'étape initiale de décomposition est une rupture homolytique de la liaison (O-O) qui engendre des radicaux libres. L'électron célibataire ainsi formé devrait être sensible à l'environnement électronique de la molécule.

Nous avons eu alors l'idée de préparer et d'étudier la décomposition de quelques peracides α-substitués. Pour avoir un aperçu plus large de l'effet du reste de la molécule sur le radical carboxy, nous avons obtenu par synthèse et étudié comparativement les deux acides suivants : perbenzoïque et cyclohexane-percarboxylique. Le premier représente bien la série aromatique ; le second peut, d'une part, être assimilé dans une certaine mesure à un composé aliphatique et d'autre part, constitue l'homologue saturé de l'acide benzoïque ; de ce fait les différences observées dans le mécanisme de décomposition seront donc imputables exclusivement au caractère aromatique du cycle benzénique.

Cette partie se divise donc en :

Chapitre I : Préparation de quelques peracides.

Chapitre II : Transformation de certains peracides au cours de la préparation.

Chapitre III : Etude de la décomposition.

A - Des peracides :

- benzoïque
- cyclohexane-carboxylique

B - Des peracides α-ramifiés :

- éthyl-2 décanoïque
- éthyl-2 dodécanoïque
- phényl-2 dodécanoïque

C - Etude comparative de ces divers peracides.

Chapitre IV : Partie expérimentale

CHAPITRE I

PRÉPARATION DES PERACIDES

Les peracides peuvent être préparés par diverses méthodes. Nous allons décrire :

A - Un certain nombre de méthodes classiques de synthèse.

B - Les méthodes employées.

A - MÉTHODES CLASSIQUES DE SYNTHÈSE

Il y a à peu près une vingtaine de procédés et leurs modifications (136) (137) pour la synthèse des peracides. Nous ne citerons que les plus importants.

1/ A partir des acides

Formation d'un peracide à partir de l'acide correspondant et de l'eau oxygénée, avec catalyseur acide. C'est un procédé d'équilibre suivant l'équation :

$$R\text{-}COOH + HOOH \xrightarrow{H^+} R\text{-}COOOH + H_2O$$

La vitesse de formation du peracide est améliorée par l'élimination d'eau à 40-50° par des agents azéotropiques comme les acétates alcoyles ou le chloroforme (138).

Bien que cette méthode ait été utilisée pour les peracides acétique et propionique, elle a échoué dans la préparation des peracides à longues chaînes : peracide éthyl-2 hexanoïque par exemple.

En 1955 SWERN et ses collaborateurs (139) ont mis au point une méthode de synthèse des peracides aliphatiques à longue chaîne à partir des acides ou des esters correspondants en utilisant de l'acide sulfurique concentré comme solvant et catalyseur, avec l'eau oxygénée à 50-60 %. Malheureusement ce procédé est limité, et n'est pas applicable à la préparation des acides aromatiques et de certains acides aliphatiques contenant des groupes fonctionnels sensibles à l'acide sulfurique. Les acides : benzoïque, *p*-méthoxybenzoïque, *p*-tertiobutyl-benzoïque se décomposent violemment ou se carbonisent en présence d'eau oxygénée et d'acide sulfurique concentré, alors que l'acide *p*-nitrobenzoïque et *p*-nitrobenzoïque donnent des composés jaune-orange ne contenant pas d'oxygène actif.

En 1962 SWERN a montré qu'il est possible d'utiliser comme solvant l'acide méthane sulfonique, ce qui conduit à de meilleurs résultats (146). Nous emploierons ce dernier procédé pour préparer la plupart de nos peracides.

2/ A partir des chlorures d'acide.

Les chlorures d'acide réagissent sur le mélange eau-oxygénée et hydroxyde de sodium dans le tétrahydrofuranne à basse température (-20°C) suivant la réaction (140)

$$R\text{-}COCl + NaOH + H_2O_2 \longrightarrow R\text{-}COOOH + ClNa + OH_2$$

Ce mode de préparation donne de bons rendements (plus de 85 %) seulement pour les chlorures d'acide relativement forts, comme le chlorure de α, α'-dichloro-lauryle, le chlorure de *p*-nitrobenzoyle, le chlorure de benzoyle ; avec des chlorures d'acides plus faibles comme de chlorure de lauryle le rendement s'abaisse jusqu'à 31 %.

3/ A partir des peroxydes correspondants.

L'hydrolyse basique des peroxydes de diacyle ou de diaryle peut être considérée comme une méthode générale (141). En présence de méthylate de sodium, les peroxydes donnent les réactions suivantes :

$$R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}O\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}R + CH_3ONa \longrightarrow R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}OCH_3 + R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}OONa$$

$$R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}O\text{-}Na + ClH \longrightarrow R\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}OH + ClNa$$

On voit que 50 % seulement des groupes alcoyles ou aromatiques sont utilisables pour la formation de peracide. Ainsi le rendement est faible quand on part de l'acide, car les phases supplémentaires sont nécessaires pour obtenir le peracide voulu.

acide ⟶ chlorure d'acide ⟶ peroxyde ⟶ peracide

4/ A partir des aldéhydes.

Sous certaines conditions de température, on peut préparer les peracides par oxydation grâce à l'oxygène des aldéhydes correspondants. En 1944 SWERN (142) prépare l'acide perbenzoïque par oxydation par un courant d'air de l'aldéhyde benzoïque dans l'acétone à la température de 5-10°, il l'irradie en outre le milieu réactionnel par une lampe de vapeur de mercure.

PHILLIPS et ses collaborateurs (143) ont développé ce mode de préparation à la synthèse de l'acide peracétique à la température de 0° et dans un solvant inerte : acétate d'éthyle, acétone, acide acétique. Ils ont démontré que le stade intermédiaire est un peracétate d'hydroxy-éthyle (144) qui se décompose à basse température (moins de 10°) en acide peracétique et aldéhyde acétique.

$$2\ CH_3\text{-}CHO_2 + O \longrightarrow CH_3\text{-}C(=O\text{---}H\text{—}O)\text{-}O\text{-}CH\text{-}CH_3$$

$$CH_3\text{-}C(=O\text{---}HO)\text{-}O\text{-}CH\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}OH + CH_3\text{-}CHO$$

B - MÉTHODES EMPLOYÉES

1/ A partir des chlorures d'acide

L'acide perbenzoïque est préparé à partir de son chlorure d'acide par la méthode mise au point pàr KERGOMARD qui consiste à ajouter du chlorure de benzoyle à un mélange d'hydroxyde de sodium, d'eau, d'alcool et d'eau oxygénée tout en maintenant la température entre 3 et 10°. L'ordre d'addition des produits ainsi que la température jouent un rôle important (145) dans le rendement.

Nous avons choisi cette méthode, car elle est simple et donne de bons résultats.

2/ A partir des acides

Dans un travail récent SWERN et ses collaborateurs (146) ont mis au point un procédé général de préparation directe des peracides aromatiques et aliphatiques. Ils ont remarqué que l'acide sulfurique (139) employé comme milieu réactionnel et catalyseur a de fortes propriétés d'oxydation-sulfonation et une faible capacité de dissolution des acides aromatiques et aliphatiques à longue chaîne. Comme la formation des peracides aliphatiques est accélérée dans l'acide sulfurique concentré, d'après les équations :

$$R\text{-}CO_2H + SO_4H_2 \longrightarrow R\text{-}CO_2H_2^+ + SO_4H^-$$

$$R\text{-}CO_2H_2^+ + HOOH \longrightarrow R\text{-}CO_3H + H_3O^+$$

Il paraît raisonnable de remplacer l'acide sulfurique par un acide de force comparable, de pouvoir d'oxydation inférieur mais d'une capacité de dissolution supérieure.

Ils ont trouvé l'acide méthane sulfonique qui a un pK $\simeq$ O et se montre bon solvant de beaucoup d'acides carboxyliques à une température peu élevée. En plus beaucoup de peracides correspondants précipitent dans le milieu réactionnel facilitant ainsi la séparation. L'utilisation de l'eau oxygénée très concentrée (90-95 %) a l'avantage d'orienter l'équilibre dans le sens de formation de peracide.

Nous avons employé cette méthode pour préparer les peracides :

- cyclohexane-carboxylique
- éthyl-2 décanoïque
- éthyl-2 dodécanoïque
- phényl-2 dodécanoïque

Nous avons obtenu de bons résultats, mais le dernier peracide peut donner, sous certaines conditions, des réactions secondaires que nous allons étudier dans le prochain chapitre.

CHAPITRE II

TRANSFORMATION DE CERTAINS PERACIDES AU COURS DE LEUR PRÉPARATION

ÉTUDE DE LA FORMATION DES PÉRACIDES DÉRIVANT DE L'ACIDE PHÉNYL-2 DODÉCANOÏQUE

Par la résonance magnétique nucléaire des acides α-substitués nous avons constaté que l'hydrogène placé en α de la fonction carboxyle et du groupe phényle a un environnement électronique particulier. Ce fait se manifeste par l'oxydation de cet hydrogène au cours de la préparation de peracide phényl-2 dodécanoïque.

En effet, l'eau-oxygénée concentrée (85 %) en large excès réagissant sur l'acide phényl-2 dodécanoïque en solution dans l'acide méthane sulfonique, à la température : 30-35°, conduit après 3-4 heures d'agitation au peracide phényl-2 dodécanoïque avec un rendement de l'ordre de 90 %. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, on a une poudre blanche ayant un point de fusion 30-35° et un indice de peroxyde de 53.000-57.000 sur plusieurs essais. L'indice de peroxyde théorique pour le peracide phényl-2 dodécanoïque est de 54.000. Nous employons la définition courante de l'Indice de Peroxyde (I. P) (166) nombre de microgramme d'oxygène actif par gramme de substance.

Le spectre infra-rouge à l'état solide donne les bandes d'absorption suivantes $\nu_{(O-H)}$ 3.200 cm^{-1} ; $\nu_{(C=O)}$ 1.745 cm^{-1} ; $\nu_{(O-O)}$ 880 cm^{-1} caractéristiques des peracides (147). En plus nous avons des bandes d'absorption du groupe phényle de l'acide de départ : 1.600, 1.490, 755 et 695 cm^{-1}.

La fraction acide des produits de décomposition dans le cyclohexane à l'ébullition de ce peracide donne le même spectre infra-rouge que l'acide de départ. Par la chromatographie en phase gazeuse nous trouvons de l'acide phényl-2 dodécanoïque mélangé avec une faible proportion de l'acide undécanoïque (8 %). La fraction neutre contient plus de 80 % de phényl-1 undécanol et une faible partie de décanol-1 (8 %).

Si l'action de l'eau oxygénée sur l'acide phényl-2 dodécanoïque est maintenue pendant 20-24 heures, nous obtenons alors un produit qui, après cristallisation dans l'éther de pétrole, donne des cristaux blancs ayant un point de fusion de 42-44° et un indice de peroxyde de 70.000-72.000. Le spectre infra-rouge comporte bien des bandes d'absorption caractéristiques des peracides $\nu_{(OH)}$ 3.200 cm^{-1}, $\nu_{(C=O)}$ 1.748 cm^{-1} et $\nu_{(O-O)}$ = 880 cm^{-1}. Mais, par contre, il ne montre plus aucune bande caractéristique du cycle aromatique.

Ce dernier produit décomposé en solution dans le cyclohexane à l'ébullition [condition où normalement un peracide aliphatique se décarboxyle pour donner naissance à un alcool comportant un atome de carbone de moins (132)]

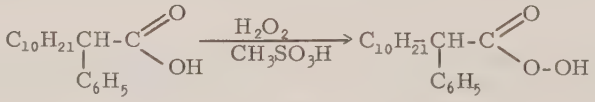
donne une décarboxylation de l'ordre de 55-65 % par la mesure d'anhydride carbonique dégagé. Mais le produit de décomposition contient néanmoins, essentiellement un constituant acide que la chromatographie en phase gazeuse nous a révélé être l'acide undécanoïque à raison de 55-75 % dans le mélange sur plusieurs essais. Une séparation acide-neutre nous a permis d'isoler ainsi effectivement l'acide undécanoïque (I_A trouvé : 292, théorique : 300). Analyse chromatographique et spectre infra-rouge. Dans la fraction neutre nous trouvons du décanol-1 et une faible partie d'undécanoate de décyle.

Au cours de la préparation des peracides, nous avons également mesuré et identifié le gaz dégagé. Celui-ci se révèle être de l'anhydride carbonique dans une proportion de 1, 85-1, 95 mol-g par molécule-gramme d'acide phényl-2 dodécanoïque de départ. Pour ce faire, nous avons entrainé l'anhydride carbonique par un courant d'azote dans un barboteur contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Nous avons ensuite dosé par retour avec de l'acide chlorhydrique titré, l'indicateur utilisé étant la phénol-phtaléine, la solution d'hydroxyde de sodium en excès. Le carbonate de sodium obtenu, fut ensuite dosé en utilisant l'héliantine comme indicateur. L'anhydride carbonique ainsi dégagé fut recueilli dans une solution de chlorure de baryum et d'hydroxyde de sodium, le carbonate de baryum précipité fut dosé par gravimétrie. Les deux résultats furent en accord.

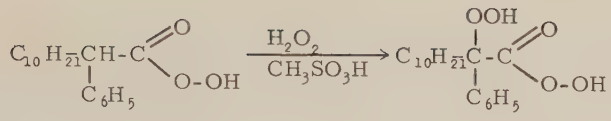
Nous admettons qu'en présence d'un oxydant puissant, le radical phényle, séparé de la chaîne de l'acide, conduit à du phénol ; composé dont nous avons essayé de déterminer le comportement dans le milieu réactionnel. Dans les mêmes conditions opératoires nous devons mettre plus de huit heures pour ajouter le phénol au mélange eau-oxygénée-acide méthane sulfonique et nous recueillons 1, 15-1, 20 mol-g d'anhydride carbonique par molécule gramme de phénol ajouté. Car l'addition rapide du phénol dans le milieu réactionnel déclenche rapidement l'explosion. Donc la décarboxylation donnée par les peracides est de l'ordre de 0, 75 mol-g de gaz par molécule-gramme de peracide.

D'autre part, en supposant que l'acide undécanoïque trouvé après la décomposition provient du peracide correspondant nous avons préparé l'acide perundécanoïque qui a un point de fusion de 44-46° et un indice de peroxyde de 75. 000 (I. P. théorique 78.700). Le mélange de ce dernier et du produit obtenu après vingt-quatre heures de contact a un point de fusion : 41-44°. Donc le produit étudié n'est pas de l'acide perundécanoïque pur.

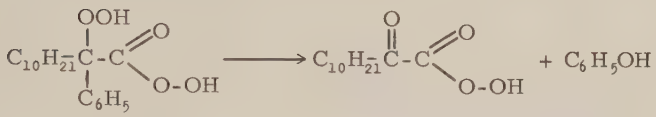
Ces résultats nous amènent à penser que, dans le cas d'un temps de contact eau oxygénée-acide phényl-2 dodécanoïque de 3-4 heures, nous obtenons essentiellement le peracide correspondant ; mais si le temps de réaction est prolongé jusqu'à 20-24 heures le produit *final est vraisemblablement un mélange de peracides :* perundécanoïque et oxo-2 perdodécanoïque. Le dernier provient de peracide hydroperoxy-2 phényl-2 dodécanoïque qui se décomposant très rapidement au sein du milieu réactionnel, donnerait naissance au peracide oxo-2 perdodécanoïque. Celui-ci, relativement instable, se décarboxyle en grande partie pour donner l'acide undécanoïque qui, sous l'action de l'eau oxygénée, se transforme en peracide correspondant suivant les réactions :



(1)

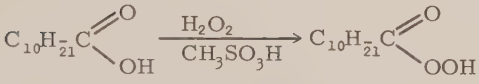


(2)



(3)

(4)



(5)

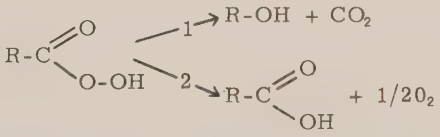
En décomposant le mélange de peracides dans le cyclohexane à l'ébullition, l'acide oxo-2 perdodécanoïque se décompose suivant la réaction (4) pour donner une proportion relativement élevée d'acide undécanoïque et d'anhydride carbonique.

Le phénol en présence d'eau oxygénée et de l'acide méthane sulfonique donnerait en plus de l'anhydride carbonique des produits dihydroxylés (148). En effet, nous avons fait un entraînement à la vapeur d'eau de la solution aqueuse acide restant après l'extraction des peracides. Le produit, passé sur une colonne de carbonate de sodium pour éliminer les acides donne un spectre ultraviolet et, un chromatogramme en phase gazeuse très voisin de ceux du pyrocatéchol.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION DES PERACIDES

Au cours de l'étude des peracides aliphatiques supérieurs LEFORT (132) (133) a mis en évidence l'existence possible de deux processus de décomposition :



(I)

Il a également montré que la réaction (I-1), décarboxylation en alcool, se faisait suivant un mécanisme radicalaire induit, et ne pouvait avoir lieu qu'à l'ébullition de la solution, alors que la réaction (I-2) n'était pas radicalaire ; en ce qui concerne ce dernier point, SWERN (156) étudiant la décomposition de l'acide perlaurique dans des conditions différentes (température inférieure à celle de l'ébullition) était arrivé à la même conclusion et avait établi qu'il s'agissait d'une réaction non radicalaire du premier ordre.

Dans notre travail, nous étudierons nos peracides dans les mêmes conditions que LEFORT (ébullition de la solution) et examinerons le comportement des radicaux formés par la rupture homolytique des liaisons O-O des peracides.

Nous allons étudier la décomposition :

A - Des peracides :

- benzoïque
- cyclohexane-carboxylique

B - Des peracides α-substitués :

- éthyl-2 décanoïque
- éthyl-2 dodécanoïque
- phényl-2 dodécanoïque

C - Etude comparative de ces divers peracides :

A - ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION DES PERACIDES : BENZOÏQUE ET CYCLOHÉXANE-CARBOXYLIQUE.

Tout d'abord, même vers zéro degré centigrade, l'acide perbenzoïque semble être plus stable que l'acide cyclohexane-percarboxylique. Les courbes de décomposition (en solution 0, 1 M/1 dans le cyclohexane à l'ébullition) sont données dans les figures XI et XII. On remarque que la vitesse de décomposition à l'origine de l'acide perbenzoïque est moins importante, mais à un certain moment elle se ralentit encore.

Comme LEFORT (133) nous avons étudié l'effet des inhibiteurs : la *p*-benzoquinone et l'hydroquinone ; il est très marqué dans les deux cas. Celui de l'iode est beaucoup moins sensible. Dans le cas de l'acide perbenzoïque la vitesse en début de réaction est pratiquement la même, mais par contre le temps de décomposition totale est moins long (Fig. XI).

Comme dans le cas des peracides aliphatiques, les inhibiteurs orientent la décomposition de l'acide cyclohexane percarboxylique en acide correspondant (Tableau IX) supprimant ainsi la décarboxylation, mais par contre pour l'acide perbenzoïque le terme final est toujours l'acide benzoïque avec ou sans inhibiteur.

Le sulfate ferreux accélère très nettement le phénomène, jusqu'à disparition totale de l'oxygène peroxydique ce qui peut confirmer dans une certaine mesure, un mécanisme radicalaire.

Les produits de décomposition ont ensuite été identifiés et dosés par les méthodes chimiques courantes et par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats sont consignés dans le tableau VII pour l'acide perbenzoïque et le tableau VIII pour l'acide cyclohexane-percarboxylique.

Tableau VII

DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE PERBENZOÏQUE EN SOLUTION (0, 5 M/1) DANS LE CYCLOHÉXANE À L'ÉBULLITION (TEMPÉRATURE 85°)

Produits	mole/mole de peracide
Acide benzoïque	0, 745
Ester (exprimé en benzoate de phényle)	0, 097
Benzène	0, 022*
Eau	0, 1*
Diphényle	traces
Cyclohexanol	0, 03
Anhydride carbonique	0, 168

* Ces valeurs sont approximatives et indiquent plutôt un ordre de grandeur.

Tableau VIII

DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE CYCLOHEXANE-PERCARBOXYLIQUE EN SOLUTION (0,5 M/1) DANS LE CYCLOHEXANE A L'ÉBULLITION. TEMPÉRATURE 85°

Produits	mole/mole de peracide
Cyclohexanol	0,795
Acide cyclohexane carboxylique	0,13
Cyclohexane-carboxylate de cyclohexyle	0,01
Dicyclohexyle	0,01*
Eau	0,16*
Anhydride carbonique	0,750

* Ces valeurs sont approximatives et indiquent plutôt un ordre de grandeur.

La quantité de cyclohexanol légèrement supérieure à la quantité équivalente d'anhydride carbonique peut s'exprimer par la réaction radicalaire avec le cyclohexane-solvant.

Tableau IX

DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE CYCLOHEXANE PERCARBOXYLIQUE EN SOLUTION DANS LE CYCLOHEXANE, A L'ÉBULLITION EN PRÉSENCE D'INHIBITEUR

Conditions	Produit final de décomposition		
	I. A.	I. S.	I. OH
Sans inhibiteur	74	86	425
Iode 2 %	326	336	62
Iode 5 %	315	320	63
Hydroquinone 2 %	356	360	56
p-benzoquinone 2 %	362	368	53

Par contre, *l'acide perbenzoïque se décompose toujours en acide* (avec ou sans inhibiteur) ; donc il ne se comporte pas comme les péracides aliphatiques ; par ailleurs le mécanisme semble être radicalaire. (effet des inhibiteurs ; produits de réaction) alors qu'il a été montré par SWERN (149) et par LEFORT (132) que la transformation acide perlaurique-acide laurique n'était pas radicalaire. Il faut donc admettre que la décomposition peracide en acide peut se faire suivant des mécanismes différents selon la nature de la structure moléculaire.

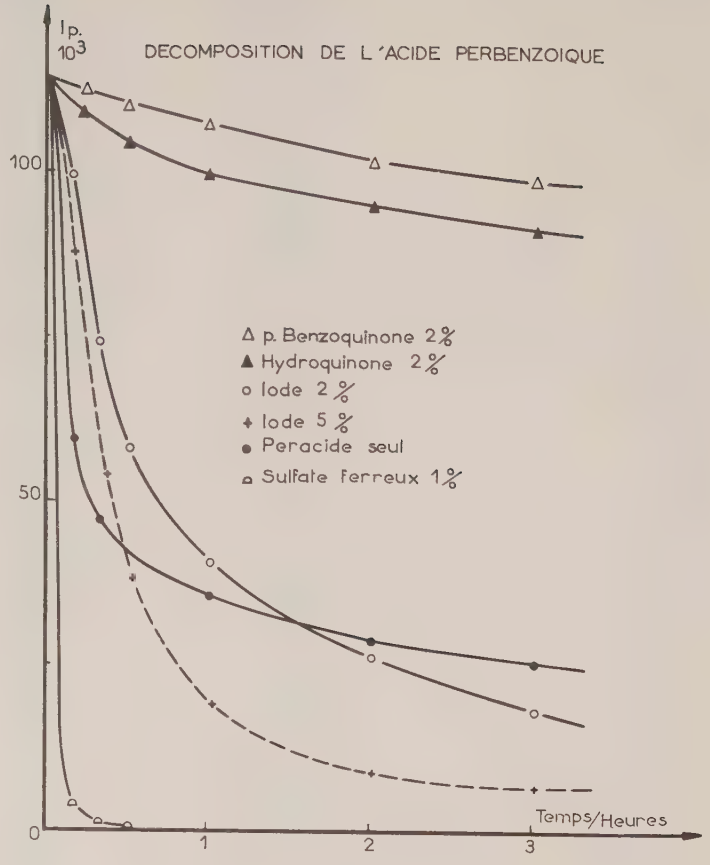


Fig. XI

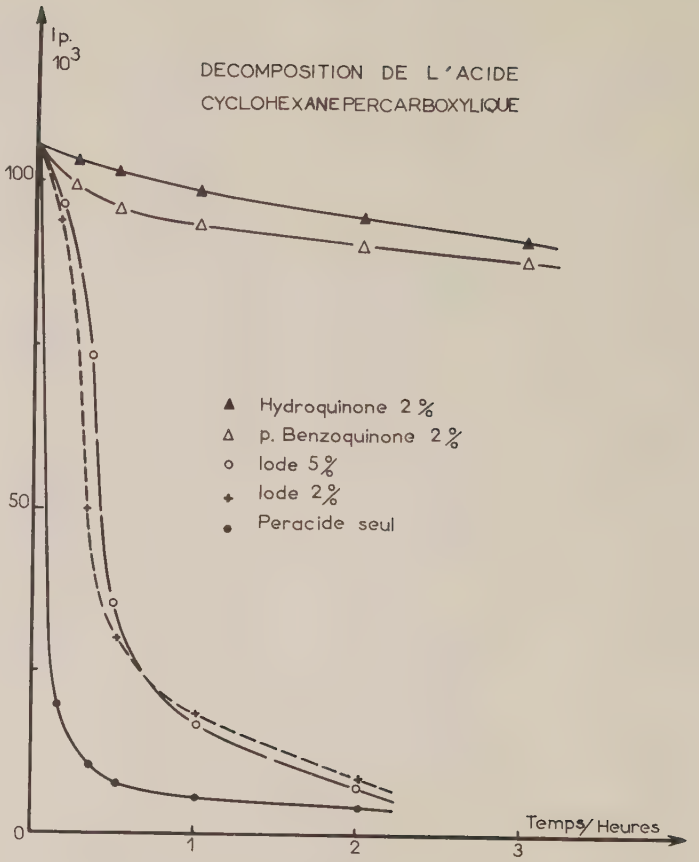
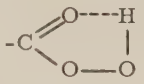


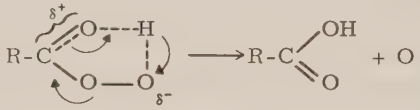
Fig. XII

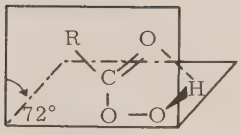
Tout d'abord il semble bien établi que le groupe percarboxylique constitue un cycle de chélation intramoléculaire à 5 atomes.



aussi bien dans le cas de l'acide perbenzoïque (150) que dans celui des peracides aliphatiques (149). Les spectres infra-rouge que nous avons effectués sur les acides perlaurique, cyclohexane-percarboxylique et perbenzoïque sont absolument comparables puisque les bandes d'absorption de l'hydroxyle associé se trouvent respectivement à 3250 - 3250 et 3240 cm^{-1} et celle du carbonyle à 1747 - 1745 et 1740 cm^{-1}. La très légère différence de longueur d'onde pour le carbonyle (1747-1740 cm^{-1}) se retrouve dans les spectres des acides correspondants. Par ailleurs il n'y a aucune trace de la présence d'hydroxyle libre.

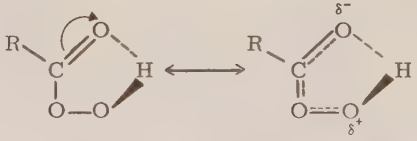
Mais si les structures moléculaires sont analogues, il n'en est pas de même des systèmes électroniques. SWERN (149) GIGUERE et OLMOS (150) ont supposé une structure intramoléculaire chélatée et plane de la fonction percarboxyle. LEFORT (133) (134) et nous mêmes (151) avons proposé un mécanisme de substitution interne par transfert électronique circulaire





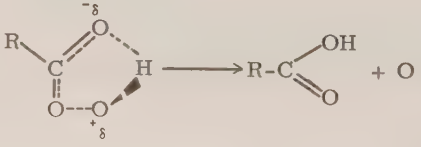
Mais dans un travail récent SWERN (147) a montré que la *structure chélatée intramoléculaire n'est pas plane*, les trois atomes d'oxygène et le carbone se trouvent sur un même plan et l'hydrogène est placé dans un autre plan faisant un angle de 72° ± 4° avec le premier.

Dans cette structure nous pensons que le mécanisme de transfert électronique circulaire est défavorisé. Nous proposons donc l'hypothèse suivante

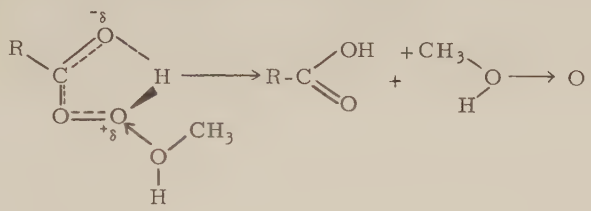


L'oxygène placé sur le carbonyle ayant moins d'électrons a tendance à les trainer vers lui et crée ainsi une légère charge négative. Les oxygènes peroxydiques riches en électrons se trouvent donc appauvris et se chargent en sens contraire. L'hydrogène s'éloigne alors de ces derniers et est attiré par l'oxygène de la fonction carbonyle.

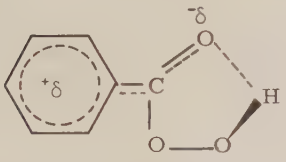
On a ainsi la décomposition concertée :

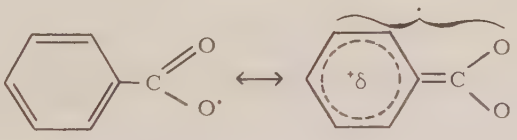


Cette distribution électronique explique d'une façon satisfaisante le caractère électrophile de la fonction percarboxyle en présence de molécule de forte densité électronique comme le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone. Elle satisfait également au mécanisme de la décomposition "acide" de l'acide perlaurique dans le mélange solvant benzène-méthanol proposé par ARNAUD (152). En effet le caractère nucléophile des alcools est favorisé par la dépression d'électrons de l'oxygène peroxydique.

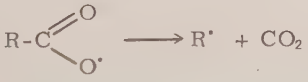


Dans le cas de l'acide perbenzoïque la répartition des charges se trouve modifiée du fait de l'effet mésomère du cycle benzénique. La charge positive se trouvant répartie sur l'ensemble du noyau benzénique, l'effet de la charge négative de l'oxygène du carbonyle exerce une action attractive beaucoup moins prononcée sur les électrons de l'oxygène. L'effet thermique, dans un milieu non polaire provoque alors une rupture homolytique de la liaison O-O, la plus faible de l'architecture moléculaire, pour donner deux radicaux libres. Là encore le radical benzoyloxy se trouve stabilisé par la conjugaison des systèmes électroniques du groupement carboxy avec le noyau benzénique (153) et aura une tendance beaucoup moins marquée





à la décarboxylation que les radicaux lauroyloxy ou cyclohexylcarboxy. La preuve de cette plus grande stabilité a été apportée par JAFFE et ses collaborateurs (154) qui ont montré que la réaction était exothermique pour les radicaux acétyloxy, propionyloxy et butyryloxy (17, 14 et 13 kcal respectivement)



et à peu près athermique pour le radical benzoxyloxy, ce dernier, après avoir pris naissance pourra donc réagir en tant que tel, sans subir immédiatement une décarboxylation comme dans le cas de l'acide cyclohexane

percarboxylique ; les produits finaux seront donc *à priori* très différents. Le radical initial R· étant plus stable, l'énergie d'activation de la réaction se trouverait alors diminuée (155) ; c'est peut être l'explication de la moins bonne stabilité de l'acide cyclohexane-percarboxylique.

Ces deux raisons, l'effet de transfert des charges des oxygènes peroxydiques moins prononcé et la stabilité plus grande du radical benzoyloxy formé par la rupture homolytique, expliquent pourquoi l'acide perbenzoïque peut se décomposer en acide suivant un mécanisme radicalaire.

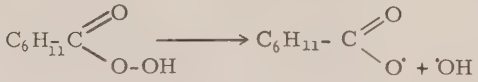
Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour les deux peracides étudiés fournissent effectivement des arguments en faveur d'une réaction de décomposition radicalaire.

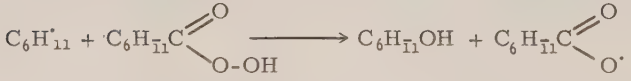
L'acide cyclohexane-percarboxylique se conduit comme les peracides aliphatiques :

- les inhibiteurs diminuent la vitesse de décomposition (Fig. XII), mais orientent également la réaction vers la formation d'acide (Tableau IX).

- le produit principal est un alcool ayant un carbone de moins que le composé de départ : nous obtenons dans notre cas le cyclohexanol.

Nous proposerons le mécanisme déjà décrit par LEFORT (132).





etc..

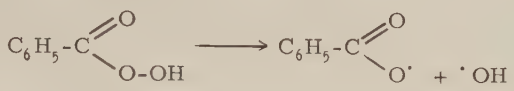
Le dicyclohexyle provient de la réaction de terminaison :

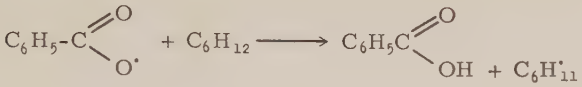
L'utilisation du cyclohexane comme solvant a, dans ce cas là, l'inconvénient de ne pas permettre la distinction entre le cyclohexanol formé par le mécanisme en chaîne que nous venons de d'écrire et celui qui prendrait naissance à partir du solvant.

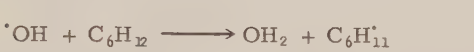
Dans le cas de *l'acide perbenzoïque* le processus de décomposition nous paraît plus complexe.

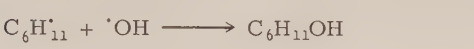
L'influence très marquée des inhibiteurs (hydroquinone, *p*-benzoquinone) sur la vitesse de décomposition fait penser à un mécanisme radicalaire induit . Si d'ailleurs la transformation peracide-acide se fait essentiellement selon la décomposition concertée, la cinétique de la réaction indiquerait simplement un ordre 1, comme l'a observé SWERN (156) pour l'acide perlaurique, ce qui ne semble pas être le cas.

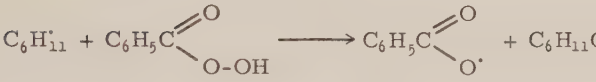
D'autre part la présence de certains produits de décomposition s'explique aisément si on admet une origine radicalaire. Le cyclohexanol en particulier peut se former par réaction du cyclohexane solvant avec les radicaux formés par rupture homolytique de la liaison O-O, étape initiale de la décomposition :


(1)


(2)

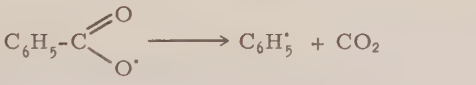

(3)

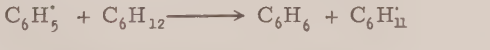

(4)

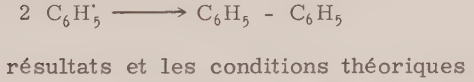

(5)

La réaction (2) n'explique pas à elle seule la formation d'acide benzoïque car les quantités de cyclohexanol ou de produits dérivés du radical cyclohexyle et d'acide benzoïque devraient être équivalentes, ce qui n'est pas le cas.

Le benzène et le diphényle peuvent prendre naissance selon des processus analogues :


(6)


(7)


(8)

Si l'examen des résultats et les conditions théoriques conduisent logiquement à proposer un mécanisme radicalaire pour la décomposition de l'acide benzoïque, il reste à écrire le mécanisme de formation de l'acide benzoïque, produit principal. Les faits expérimentaux qui permettent de formuler des hypothèses dans ce domaine sont :

- l'effet des inhibiteurs et du sulfate ferreux suggérant un mécanisme radicalaire induit

- l'aspect cinétique complexe corroborant la conclusion précédente.

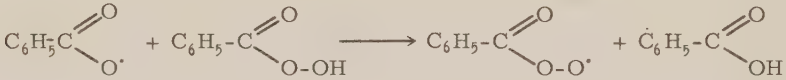
La très faible quantité d'anhydride carbonique dégagé pourrait indiquer que le radical benzoyloxy rencontre un composé suffisamment réactif pour ne pas avoir le temps de se décarboxyler. En effet divers auteurs (157) ont montré que le peroxyde de benzoyle en solution dans le tétrachlorure de carbone se décomposait avec un très fort pourcentage de décarboxylation et que

le taux d'anhydride carbonique dégagé était considérablement diminué en opérant en présence d'iode et d'eau qui avait le rôle de transformer rapidement les radicaux benzoyloxy en acide benzoïque.

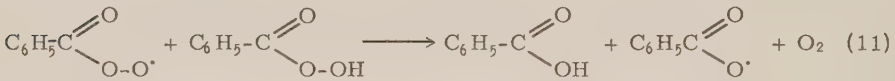
D'ailleurs la très faible quantité d'eau comparée à celle de l'acide laisse envisager deux possibilités : ou bien le nombre des radicaux $^{\cdot}OH$ formés est très faible et alors, dans le processus, la coupure O-O n'est pas la réaction principale bien qu'étant l'étape initiale, ou bien l'eau formée réagit sur les radicaux benzoyloxy pour donner l'acide suivant le mécanisme.

(9)

D'autre part, la coupure homolytique O-H des peroxydes est connue (158) (159) et il peut être possible d'envisager les réactions suivantes :



(10)



(11)

Rappelons d'ailleurs que l'autoxydation des aldéhydes suppose l'existence d'un radical du type oxybenzoyloxy (160).

Il est bien évident que ces deux dernières réactions (10 et 11) sont très discutables puisqu'elles ne sont motivées par aucun fait expérimental précis, elles ont le seul avantage d'expliquer, pour l'instant, la formation de l'acide benzoïque par un processus radicalaire.

Les résultats que nous venons d'exposer ne sont pas en contradiction avec ceux trouvés pour la décomposition des peracides aliphatiques, exactement dans les mêmes conditions opératoires. Ils sont en bon accord avec ceux [postérieur à notre publication (151)] de K. TOKUMARU et O. SIMAMURA (161) obtenus dans des conditions opératoires légèrement différentes (cyclohexane à 79°, c'est-à-dire à la limite de l'ébullition du cyclohexane : 80,5°).

Pour des raisons exposées précédemment, la réaction concertée ne semble pas s'appliquer à l'acide perbenzoïque ; l'étape initiale est dans les deux cas la rupture homolytique de la liaison O-O et la nature différente des radicaux formés peut expliquer la formation des produits respectifs de décomposition.

B - ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION DES PÉRACIDES α-SUBSTITUÉS : ÉTHYL-2 DÉCANOÏQUE, ÉTHYL-2 DODÉCANOÏQUE ET PHÉNYL-2 DODÉCANOÏQUE.

RÉSULTATS

Les peracides α-ramifiés sont préparés par la méthode mise au point par SWERN (146). Les courbes de décomposition (en solution 0,1 M/1 dans le cyclohexane à 85°) sont données par les figures (XIII, XIV, XV). Les deux

peracides substitués par des groupes éthyles ont des courbes qui se ressemblent. En comparaison avec le peracide ayant le radical phényle en α, les vitesses de décomposition à l'origine des deux premiers sont plus rapides, mais par contre le temps total de décomposition du dernier est moins long.

L'effet inhibiteur de la *p*-benzoquinone et de l'hydroquinone est très marqué dans le cas des acides substitués en α avec des radicaux alcoyles, et légèrement moins important dans le cas de l'acide phényl-2 perdodécanoïque. L'iode donne des courbes de décomposition identiques pour les deux premiers, par contre elle accélère la décomposition du dernier. Comme le cas des peracides aliphatiques les inhibiteurs orientent la décomposition des peracides α-substitués en acides correspondants supprimant ainsi la décarboxylation.

Tableau X

DÉCOMPOSITION DES PÉRACIDES α-SUBSTITUÉS EN SOLUTION DANS LE CYCLOHEXANE, A L'ÉBULLITION EN PRÉSENCE D'INHIBITEURS

Conditions	Produit final de décomposition		
	I. A.	I. S.	I. OH
Acide éthyl-2 perdécanoïque pur :	47	48	257
Iode 2 %	172	173	103
Iode 5 %	186	190	88
Hydroquinone	208	210	84
p-benzoquinone	230	233	56
Acide éthyl-2 perdodécanoïque pur :	39	44	228
Iode 2 %	168	172	63
Iode 5 %	182	185	57
Hydroquinone	221	223	37
p-benzoquinone	218	219	42
Acide phényl-2 perdodécanoïque pur :	53	57	151
Iode 2 %	137	138	66
Iode 5 %	138	142	63
Hydroquinone	147	149	70
p-benzoquinone	165	168	52

Les produits de décomposition ont ensuite été identifiés et dosés par les méthodes chimiques courantes et par chromatographie en phase gazeuse, nous avons trouvé respectivement :

Tableau XI

DÉCOMPOSITION DES PÉRACIDES : ÉTHYL-2 DÉCANOÏQUE ET ÉTHYL-2 DODÉCANOÏQUE EN SOLUTION (0,5 M/1) DANS LE CYCLOHEXANE À L'ÉBULLITION (85°)

Acide éthyl-2 perdécanoïque	mole/mole de peracide
Acide éthyl-2 décanoïque	0,0105
Ester	0,02*
Undécanol-3	0,842
Undécane	0,01*
Cyclohexanol	trace
Eau	0,07*
Anhydride carbonique	0,870
Acide éthyl-2 perdodécanoïque	
Acide éthyl-2 dodécanoïque	0,082
Ester	0,03*
Tridécanol-3	0,876
Tridécane	trace
Eau	0,09*
Anhydride carbonique	0,895

* Ces valeurs sont approximatives et indiquent plutôt un ordre de grandeur.

Tableau XII

DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE PHÉNYL-2 DODÉCANOÏQUE EN SOLUTION (0,5 M/1) DANS LE CYCLOHEXANE À L'ÉBULLITION (85°)

Produits	mole/mole de peracide
Acide phényl-2 dodécanoïque	0,174
Acide undécanoïque	0,014
Phényl-1 undécanol	0,635
Décanol-1	0,068
Phényl-undécane	0,01*
Cyclohexanol	trace
Eau	0,05*
Anhydride carbonique	0,817

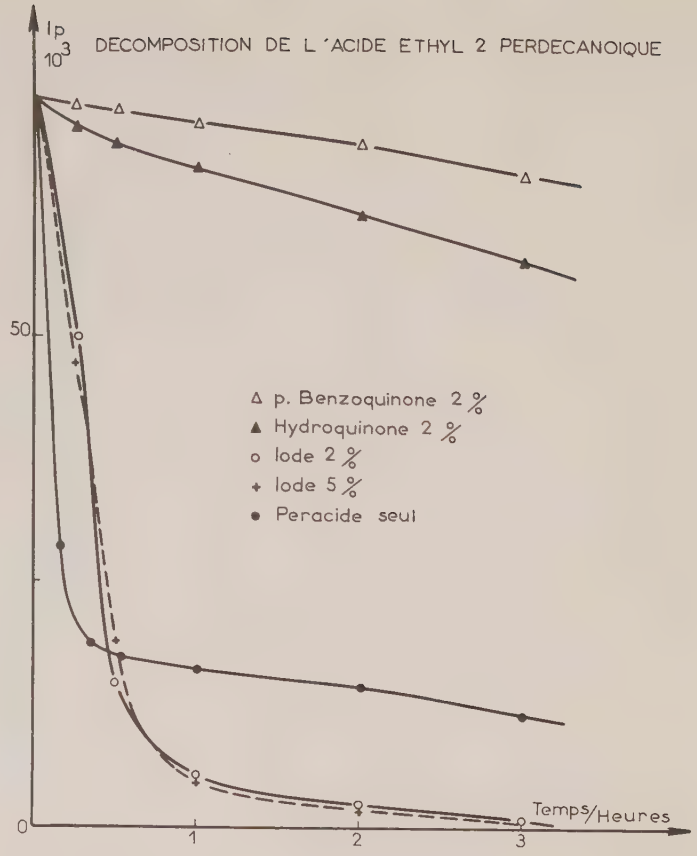


Fig. XIII

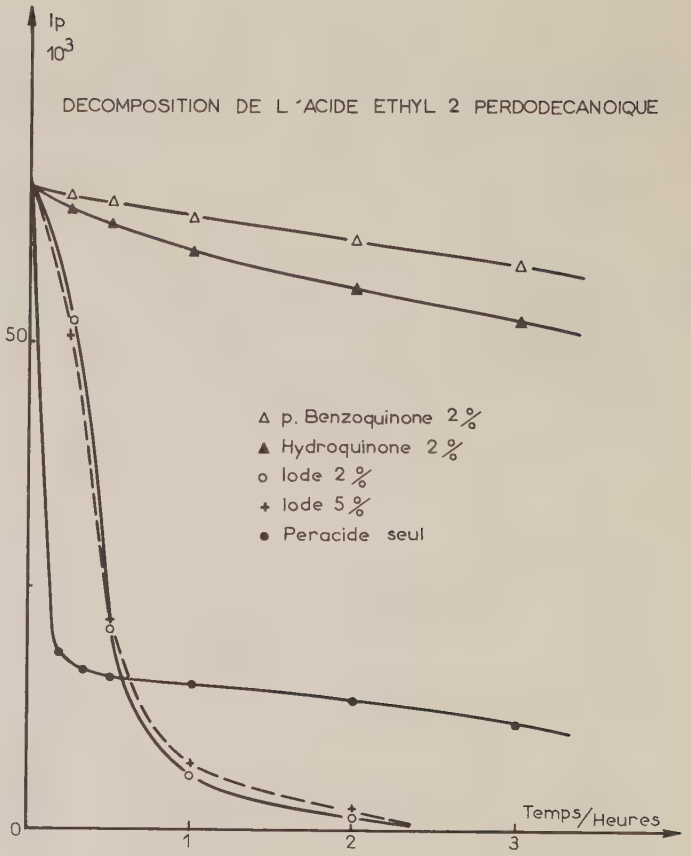


Fig. XIV

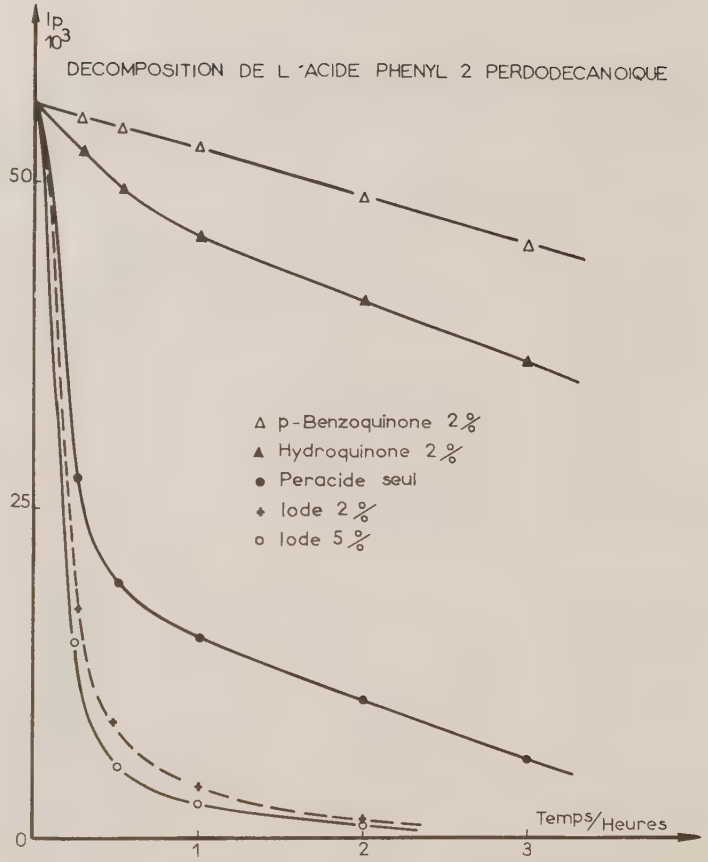


Fig. XV

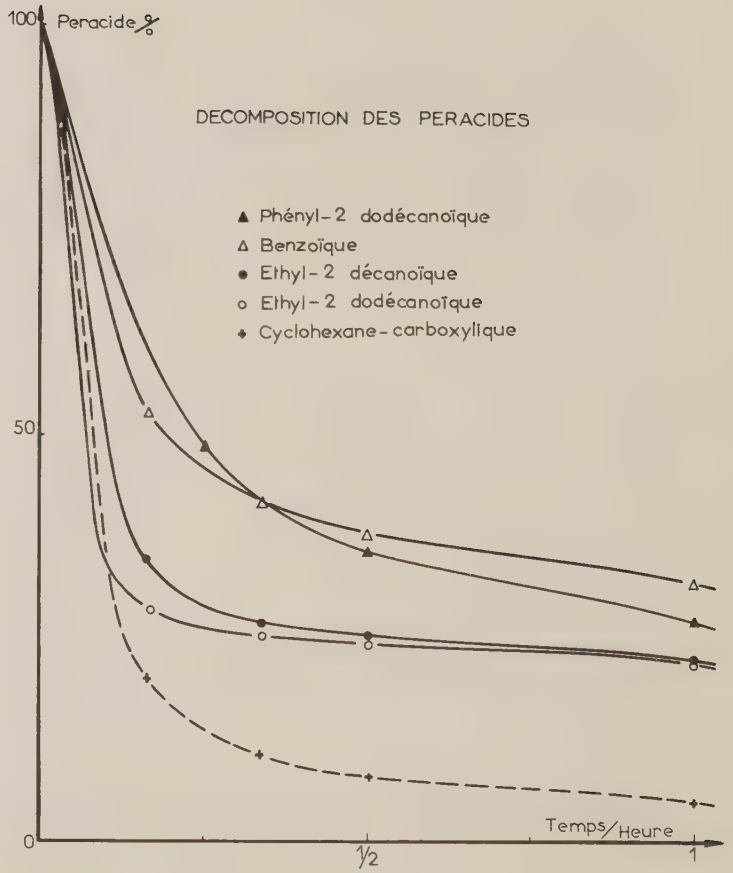


Fig. XVI

DISCUSSION

Nous trouvons dans les spectres infra-rouge des trois peracides, les bandes :

- Acide éthyl-2 perdécanoïque 3.220 cm^{-1}, 1.735 cm^{-1} et 853 cm^{-1}
- Acide éthyl-2 perdodécanoïque 3.250 cm^{-1}, 1.760 cm^{-1} et 852 cm^{-1}
- Acide phényl-2 perdodécanoïque 3.200 cm^{-1}, 1.745 cm^{-1} et 880 cm^{-1}

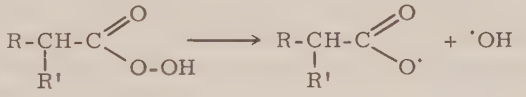
qui caractérisent le cycle de chélation intramoléculaire des cinq atomes des peracides (147).

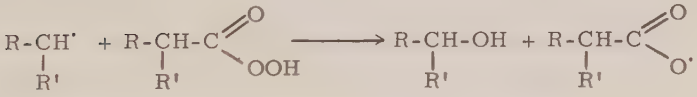
Nous remarquons également que les deux peracides substitués par des groupes éthyles se décarboxylent un peu plus vite que le peracide ayant le cycle benzénique et que le dernier donne un pourcentage plus élevé d'acide.

Comme LEFORT (132) l'avait observé pour l'acide perlaurique et nous mêmes pour les acides perbenzoïque et cyclohexane-percarboxylique, les inhibiteurs diminuent la vitesse de décomposition, mais orientent la réaction vers la formation d'acide.

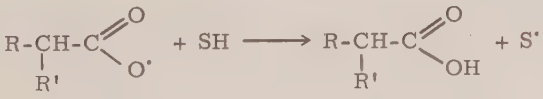
Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour les trois peracides α-substitués étudiés fournissent donc des arguments en faveur d'une *réaction de décomposition radicalaire :*

Nous proposons le mécanisme déjà décrit :





en présence du solvant (SH) nous avons :



etc..

avec : R = n-octyle ou n-décyle

R' = éthyle ou phényle

Mais les peracides ayant des groupes éthyles ont des radicaux légèrement moins stables que celui ayant le groupe phényle. Nous supposons donc que le cycle benzénique a une légère influence sur le radical carboxy formé.

D'autre part l'existence de faible quantité d'acide undécanoïque et de décanol-1 dans les produits de décomposition confirme l'hypothèse de la transformation des peracides dérivant de l'acide phényl-2 dodécanoïque. Et cette transformation peut se faire grâce à un environnement électronique particulier créé par la présence du groupe phényle en α de la fonction carboxyle.

C - ÉTUDE COMPARATIVE DES DIVERS PERACIDES

Les courbes de décomposition de ces divers peracides sont representées dans la figure XVI en pourcentage de peracide restant en fonction du temps.

Les vitesses à l'origine des trois peracides : cyclohexane-carboxylique, éthyl-2 décanoïque et éthyl-2 dodécanoïque sont comparables. Si nous examinons la structure de ces trois peracides, nous constatons que le carbone placé en α de la fonction carboxyle est tertiaire et, dans une certaine mesure, qu'on peut assimiler le cyclohexane à un composé aliphatique. Bien que les conditions opératoires ne soient pas rigoureusement identiques ; l'étude de LEFORT sur l'acide perlaurique (132) (133) :

dans l'éther de pétrole à l'ébullition : acide 15 %, alcool 80 %.

dans le cyclohexane à l'ébullition : (85,5°, 0,1 M/1) acide 18 %, alcool 78 %

peut nous donner une idée sur l'effet de la ramification avec des groupes alcoyles : le radical est encore moins stable et la décarboxylation est encore plus importante.

Les deux peracides ayant le cycle benzénique se décomposent plus lentement. Le groupe phényle de l'acide perbenzoïque et le radical carboxy formé au cours de la décomposition, placés côte à côté peuvent facilement entrer en résonance. Le groupe phényle de l'acide phényl-2 perdodécanoïque, placé en α de la fonction percarboxy et gêné par le groupe alcoyle de la chaîne principale, a moins de chance d'entrer en résonance avec le radical carboxy ; car *"la non coplanéité empêche la résonance"* et la décomposition de ce peracide ne donne qu'une proportion d'acide légèrement supérieure à celle des acides α-substitués avec des groupes alcoyles.

Nous avons remarqué également le *cas assez particulier de l'iode.*

- l'acide cyclohexane-percarboxylique qui se décompose très vite voit sa réaction retardée par l'iode.

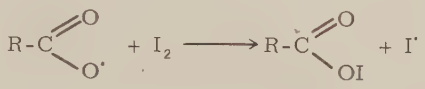
- dans la décomposition des acides éthyl-2 perdécanoïque et éthyl-2 perdodécanoïque, nous observons d'abord un ralentissement créé par l'iode, puis une très nette accélération vers la fin.

- apparemment, bien que l'iode n'intervienne que peu au début de la décomposition de l'acide perbenzoïque, le temps de décomposition total est moins long.

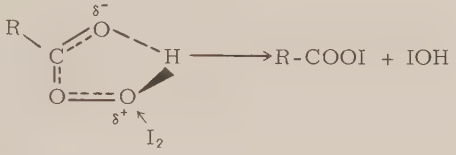
- le peracide phényl-2 dodécanoïque qui se décompose lentement voit au contraire sa vitesse de décomposition accélérée par l'iode.

Nous pensons expliquer ce phénomène par la très forte propriété d'oxydo-réduction de la molécule d'iode.

En effet en présence des radicaux carboxy, nous avons la réaction (162) :



l'iode joue ainsi le rôle d'accepteur d'électron au début de la réaction. Mais quand la réaction radicalaire se trouve freinée, la molécule d'iode, riche en électron, peut en céder à l'oxygène électrophile de la fonction percarboxylique suivant l'attaque nucléophile (163) :



D'ailleurs BARTLETT (164) a trouvé des phénomènes semblables dans l'étude de la décomposition du phényl-peracétate de *t*-butyle.

La disparition totale de la couleur violette d'iode moléculaire (essais 2 % Iode : 15 à 30 minutes environ) nous fait penser que l'iode entre rapidement en réaction.

Cette étude confirme bien le mécanisme radicalaire de la décomposition des peracides dans un solvant non polaire à l'ébullition. L'étape initiale est la rupture homolytique de la liaison O-O. Le radical carboxy ainsi formé est influencé par l'environnement géométrique et électronique du reste de la molécule et la nature différente des radicaux oriente la décomposition vers la formation de produits différents

CHAPITRE IV

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le dernier chapitre est consacré à la description de la préparation et de l'analyse des divers composés étudiés.

A - PRÉPARATION DES COMPOSÉS :

1/ Préparation des peracides

2/ Préparation des solvants

B - ANALYSE DES PRODUITS :

1/ Méthodes employées

2/ Etude des produits

A - PRÉPARATION DES COMPOSÉS :

1/ Préparation des peracides :

a) *acide perbenzoïque*

Nous avons utilisé la méthode mise au point par KERGOMARD (145) qui consiste à ajouter du chlorure de benzoyle à un mélange d'hydroxyde de sodium, d'eau, d'alcool et d'eau oxygénée tout en maintenant la température entre 3 et 10°. Le produit isolé avec un rendement de 75 % a un indice de peroxyde de 106.000 108.000 (pureté 92-94 %). Après deux cristallisations dans l'éther de pétrole soigneusement purifié, l'acide perbenzoïque se présente sous forme de fines aiguilles blanches.

Indice de peroxyde : 114.000 (théorique : 116.000) F = 40 - 41°

b) *acide cyclohexane-percarboxylique*

L'acide cyclohexane-carboxylique commercial est distillé au moyen d'une colonne à remplissage de 90 cm afin d'éliminer l'acide benzoïque qu'il pouvait contenir. L'analyse spectrophotométrique U.V. et la chromatographie en phase gazeuse de son ester méthylique montrent que le produit ainsi purifié contient environ 1 % d'acide benzoïque.

Le peracide correspondant est préparé par la méthode de SWERN (146) qui consiste à ajouter un excès d'eau oxygénée à 78 % à une solution d'acide cyclohexane-carboxylique dans l'acide méthane sulfonique tout en maintenant la température entre -5 et 0°. Après les opérations usuelles on obtient un

liquide clair, dont l'indice de peroxyde est de 103.000 106.000 (théorique : 110.000 ; pureté : 92 - 95 %) qui se solidifie vers 0°. Au cours de l'évaporation du solvant il faut se garder d'élever la température sinon le peracide se décompose rapidement. Nous n'avons pas réussi à le purifier par cristallisation.

c) *acide éthyl-2 perdécanoïque*

Nous employons la méthode de SWERN citée précédemment. Pour éviter la précipitation de l'acide organique dans le milieu réactionnel, nous devons travailler à la température de 25° environ. Mais alors on risque d'avoir une élévation de température trop rapide au cours de l'addition d'eau oxygénée. Nous inversons l'ordre d'addition des produits. On ajoute l'eau oxygénée dans l'acide méthane sulfonique à la température de 15-18° puis on ajoute ensuite l'acide éthyl-2 décanoïque à la température de 20-22° et on chauffe ensuite le milieu réactionnel jusqu'à la température voulue.

Après les opérations usuelles on a un produit ayant un indice de peroxyde de 66.000 (pureté 90 %). Après cristallisation dans l'éther de pétrole l'acide éthyl-2 perdodécanoïque a un indice de peroxyde de 72.000 (théorique 74.000, pureté : 97 %).

d) *acide éthyl-2 perdodécanoïque*

Nous opérons dans les mêmes conditions que son homologue. Nous obtenons un produit brut ayant un indice de peroxyde de 59.000 (pureté : 89 %) et après une cristallisation dans l'éther de pétrole un produit ayant un indice de peroxyde de 63.000 (théorique : 66.000, pureté : 95 %).

e) *acide phényl-2 perdodécanoïque*

Nous employons la méthode citée précédemment, mais nous devons faire attention à la durée de l'opération. Au bout de 3-4 heures à la température de 30-35° nous obtenons un produit ayant un indice de peroxyde de 50.000 (90 % de pureté si on prend l'indice de peroxyde théorique du peracide correspondant : 54.700). Après deux cristallisations dans l'éther de pétrole soigneusement purifié, le produit obtenu se présente sous la forme de poudre blanche

Indice de Peroxyde : 55.000

F = 30-34°

f) *peracides dérivant de l'acide phényl-2 dodécanoïque*

Si le temps de contact est prolongé jusqu'à 20-24 heures, nous obtenons un produit brut ayant un indice de peroxyde de 70.000. Après cristallisation dans l'éther de pétrole le produit se présente sous forme de poudre blanche.

Indice de Peroxyde : 71.000

P.F. = 42-44°

2/ Préparation des solvants

- cyclohexane et éther de pétrole -

Le cyclohexane pur du commerce, ou l'éther de pétrole sont agités pendant 24 heures, avec de l'acide sulfurique concentré, qui est renouvelé de

temps à autre, puis lavés à l'eau, séchés et distillés au moyen d'une colonne à remplissage d'anneaux de Fenske de 1 m. Les têtes de distillation sont très largement éliminées.

B - ANALYSE DES PRODUITS

1/ Méthodes employées

a) *détermination des différents indices.*

L'indice de peroxyde (I. P.) est déterminé par iodométrie suivant la méthode courante (165) en observant un temps de réaction de 30 minutes. Le mélange solvant acide acétique-chloroforme est au préalable dégazé. Le titre de la solution de thiosulfate de sodium (0, 1 à 0, 01 N) est adapté au poids d'échantillon. L'indice de peroxyde est exprimé en microgramme d'oxygène actif par gramme de substance. Dans ces conditions, l'acide perbenzoïque par exemple, a un indice de peroxyde théorique de 116. 000.

L'indice d'hydroxyle (I. OH) est déterminé par acétylation pyridinée

L'indice d'acide (I. A.) est le nombre de milligramme d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser l'acidité libre d'un gramme de matière.

L'indice de saponification (I. S.) est le nombre de milligramme d'hydroxyde de potassium pour transformer en savon les acides gras libres et sous forme d'esters, contenus dans un gramme de matière.

Les modes opératoires de ces divers indices sont décrits dans "Les méthodes analytiques des lipides simples" (166).

b) *spectres infra-rouges*

Les spectres comparatifs des acides laurique, benzoïque, cyclohexane carboxylique, éthyl-2 décanoique, éthyl-2 dodécanoïque, phényl-2 dodécanoïque et des produits correspondants ont été effectués au moyen d'un appareil de BEEKMANN I. R. 5, soit à l'état liquide pur, soit en solution dans le tétrachlorure de carbone à une concentration de 0, 05 M/1 environ.

c) *chromatographie en phase gazeuse*

Les chromatogrammes ont été effectués sur un appareil Aerograph, muni d'un détecteur catharomètre, dans les conditions adaptées aux produits à analyser.

Produits dérivant des peracides : benzoïque et cyclohexane carboxylique

- colonne : 150 cm de longueur sur 4 mm de diamètre.
- phase stationnaire : succinate d'éthylène glycol 15 % en poids sur chromosorb W/60/80 mesh.
- gaz porteur : hydrogène ; débit environ 3 1/h.
- température : 165° pour les composés lourds tels que diphényle, benzoate de méthyle.

Pour les composés légers comme le benzène, le cyclohexane, nous avons utilisé une colonne de 3 m.

Produits dérivant des peracides : éthyl-2 décanoique et éthyl-2 dodécanoïque.

- colonne : 150 cm de longueur sur 4 mm de diamètre.

- phase stationnaire : succinate d'éthylène glycol 15 % en poids sur chromosorb W/60/80 mesh.

- gaz porteur : hydrogène ; débit environ 3 1/h.

- température : 170° pour les produits tels que éthyl-2 décanoate de méthyle, éthyl-2 dodécanoate de méthyle, undécanol-3, tridécanol-3, et 200° pour les produits plus lourds tels que l'ester que nous supposons éthyl-2 décanoate d'undécanol-3.

Produits dérivant du peracide phényl-2 dodécanoïque.

- colonne 200 cm de longueur sur 2 mm de diamètre.

- phase stationnaire : succinate d'éthylène glycol 15 % en poids sur chromosob W/100.

- gaz porteur : azote ; débit : 1,2 1/h.

- température : 203° pour les produits lourds.

2/ Etude des produits.

a) *décomposition de l'acide perbenzoïque .*

α-décomposition.

Dans une fiole non conique de 125 ml à deux tubulures rodées, on dissout 2,760 g (0,02 mole/g) d'acide perbenzoïque pur dans 40 ml de cyclohexane. La tubulure latérale est munie d'un tube capillaire qui permet d'effectuer un balayage du récipient par l'azote ; sur la tubulure centrale, on adapte un réfrigérant à reflux suivi de 4 tubulures en U ; le premier contient de la ponce sulfurique, le deuxième de la pierre ponce et les deux derniers de l'ascarite. Le récipient est plongé dans un bain thermostaté dont la température est réglée à 85 ± 0,5°C un agitateur électromagnétique placé sous la cuve permet, au moyen d'un barreau aimanté, d'assurer un brassage de la solution et une ébullition régulière. Celle-ci est maintenue pendant 24 heures ; dès le début on observe un dépôt de gouttelettes à la base du réfrigérant. A la fin de la réaction, on fait passer un léger courant d'azote pendant deux heures, pour entraîner l'anhydride carbonique ; les tubes ascarite sont pesés après refroidissement. Le solvant est ensuite distillé et recueilli dans une fiole jaugée que l'on complète à 50 ml avec du cyclohexane pur. Les dernières traces sont évaporées sous vide à la température ambiante. Il reste alors 2,240 g d'un solide blanc ayant les caractéristiques suivantes :

I. P. = 0 ; I. A. = 346 ; I. S. = 391 ; I. OH = 14

Poids d'anhydride carbonique dégagé : 0,148 g (théorique : 0,880)

Compte tenu de la nature des produits identifiés par la suite, ce mélange final a donc approximativement la composition suivante :

Acide benzoïque : 75 %

Cyclohexanol : 2,5 %

Ester exprimé en benzoate de phényle : 16 %

La somme des poids des produits finaux (2,420 g), anhydride carbonique dégagé (0,148 g), oxygène dégagé (0,240 g calculé d'après l'indice d'acide), eau (0,054 g) de laquelle on retranche le poids de cyclohexanol (0,061 g) est de 2,801 g soit une erreur de 1,5 %.

L'eau est dosée approximativement par pesée du réfrigérant avant et après le séchage (0,054 g) et par chromatographie en phase gazeuse d'oxyde d'éthyle utilisé pour rincer les parois du réfrigérant et entraîner l'eau. Dans un cas comme dans l'autre, on trouve 1 à 2 % d'eau par rapport au poids de peracide.

Le benzène est dosé à la fois par chromatographie en phase gazeuse et par spectre U.V. Nous avons supposé que la totalité du benzène distillait avec le cyclohexane.

β Analyse du mélange réactionnel

1re-Fraction acide

La fraction acide est isolée par lavage de la solution du produit de décomposition dans l'oxyde d'éthyle avec une solution aqueuse, environ N, de bicarbonate de sodium ou par passage de la solution sur une colonne de carbonate de sodium sec.

L'acide benzoïque isolé, recristallisé dans l'eau est identifié par son point de fusion, par le point de fusion de l'ester de *p*-bromo-phénacyle et par chromatographie en phase gazeuse de l'ester méthylique

F acide = 121-122° F mél = 121-122°

F ester *p*-bromophénacyle = 117-118°

F mél = 117-118°

2e Fraction neutre

La fraction neutre est analysée par chromatographie en phase gazeuse. Sur une colonne de 3 m à la température de 180°, le cyclohexanol est identifié et dosé par étalonnage avec des quantités connues de produit pur. Avec une colonne de 1,50 m à 162°, les conditions sont mieux adaptées à la séparation des autres constituants. Par comparaison avec un produit authentique nous pensons qu'il y a de très faibles quantités de diphényle. Ensuite apparaissent 3 pics de faible importance, que nous n'avons pas identifiés, mais dont aucun ne correspond au phénol et un pic plus important dont le temps de rétention est nettement supérieur à celui du benzoate de phényle et à plus forte raison du benzoate de cyclohexyle.

La saponification du neutre, par l'hydroxyde de potassium alcoolique N, fournit les constituants acide et l'alcool de l'ester. Ceux-ci analysés par chromatographie en phase gazeuse sont respectivement de l'acide benzoïque et un composé qui n'est ni le cyclohexanol, ni le phénol, mais dont le temps de rétention est supérieur à ceux-ci. Nous pensons que l'ester connu est donc un benzoate de diphénol ou de phénol substitué.

γ- Etude des vitesses de décomposition

Pour suivre la vitesse de décroissance de l'indice de peroxyde on utilise un récipient tronconique de 50 ml surmonté d'un réfrigérant court (15 cm) qui permet d'effectuer les prélèvements de solution par le haut de ce réfrigérant au moyen d'une pipette de 1 ml, suivant le technique déjà décrite (133).

On dissout 0,276 g d'acide perbenzoïque pur dans 20 ml de cyclohexane (conc. 0,1 mole/l) préalablement dégazé par ébullition et refroidissement sous azote. Le récipient est plongé dans un bain thermostaté à la température de 85 ± 0,5°C.

Les inhibiteurs ajoutés sont purifiés par double sublimation ; le pourcentage est exprimé par rapport au poids de peracide.

b) *décomposition de l'acide cyclohexane-percarboxylique*

L'acide cyclohexane-percarboxylique est étudié de la même façon. Ainsi 2,168 g de peracide (0,015 mol/g) dissous dans 30 ml de cyclohexane, après 8 heures d'ébullition. donnent 1,597 g de produit liquide ayant les caractéristiques suivantes :

I.P. = 0 ; I.A. = 68 ; I.S. = 72 ; I.OH = 446

valeurs qui permettent de calculer la composition du mélange :

Cyclohexanol	79,5 %
Acide cyclohexane-carboxylique	15,5 %
Cyclohexanecarboxylate de cyclohexyle	2 %

Anhydride carbonique dégagé : 0,498 g (théorique 0,660)

L'eau (1 à 2 % par rapport au peracide) est estimée par pesée du réfrigérant avant et après séchage et chromatographie en phase gazeuse de la solution d'oxyde d'éthyle.

L'acide cyclohexane carboxylique est identifié après séparation sur colonne de carbonate de sodium sec, par chromatographie en phase gazeuse de l'ester méthylique.

La fraction neutre est ensuite chromatographiée sur une colonne d'alumine activée, l'éther de pétrole additionné de 5 % de méthanol permet d'éluer le cyclohexanol.

I.OH = 556 (théorique : 560)

F ester de dinitro-3,5 benzoate : F = 110,5° - 111,5°C

F mél = 111 - 112°

Cette même fraction neutre est également chromatographiée en phase gazeuse, outre le cyclohexanol on identifie le dicyclohexyle, le cyclohexanecarboxylate de cyclohexyle par comparaison avec des échantillons authentiques.

c) *décomposition de l'acide éthyl-2 perdécanoïque*

Dans les mêmes conditions citées précédemment on pèse 4,325 g de peracide dans 40 ml de cyclohexane (0,5 M/1) on obtient après les opérations usuelles : 3,560 g de produit de décomposition

I.P. = 0 ; I.A. = 29 ; I.S. = 32 ; I.OH = 275

valeurs qui permettent de calculer la décomposition du mélange :

Undécanol-3	84,2 %
Acide éthyl-2 décanoïque	10,5 %
Ester (estimé en éthyl-2 décanoate d'undécanol-3)	2 %

Anhydride carbonique dégagé : 0,764 g (théorique 0,880)

L'eau (environ 0,5 % par rapport au peracide) est estimée par pesée et chromatographie en phase gazeuse de la solution d'oxyde d'éthyle.

L'acide éthyl-2 perdécanoïque est identifié après séparation sur colonne de carbonate de sodium sec, par chromatographie en phase gazeuse de l'ester méthylique.

La fraction neutre est ensuite chromatographiée sur une colonne d'alumine activée, l'éther de pétrole pur permet d'éluer la fraction hydrocarbure, l'éther de pétrole additionné de 3 % de méthanol permet d'éluer le cyclohexanol et l'ester.

- dans la *fraction hydrocarbure* par chromatographie on identifie l'undécane par comparaison avec un échantillon authentique.

- dans la *fraction alcool-ester* on identifie les alcools : par chromatographie en phase gazeuse par comparaison avec l'échantillon que nous avons obtenu par synthèse. Le chromatogramme donne un pic qui se place aux environs de "C_{23} au total" en comparaison avec les esters méthyliques des acides aliphatiques linéaires saturés. On a piégé le produit de ce pic et en infra-rouge il se révèle être un ester.

d) *décomposition de l'acide éthyl-2 perdodécanoïque*

Dans les mêmes conditions opératoires que son homologue, avec 3,602 g de produit de départ nous obtenons 2,961 g de produit de décomposition ayant les caractéristiques suivantes :

I.P. = 0 ; I.A. = 23 ; I.S. = 27 ; I.OH = 252

valeurs qui permettent de calculer la composition approximative du mélange :

Tridécanol-3	87,6 %
Acide éthyl-2 dodécanoique	8,2 %
Ester (estimé en éthyl-2 dodécanoate de tridécanol-3	3 %

Anhydride carbonique dégagé : 0,591 g (théorique 0,660)

Eau : environ 1 % par rapport au poids de peracide.

L'acide éthyl-2 dodécanoïque est séparé sur colonne de carbonate de sodium sec et identifié par chromatographie en phase gazeuse de son ester méthylique.

Sur la *fraction neutre* par chromatographie sur alumine, on sépare la fraction hydrocarbure et la fraction alcool-ester. Nous identifions le tridécane et le tridécanol-3 par chromatographie en phase gazeuse par comparaison avec les échantillons authentiques.

e) *décomposition de l'acide phényl-2 perdodécanoïque*

Avec 4,354 g de peracide de départ dans 30 ml de cyclohexane, nous obtenons après les opérations usuelles 3,796 g de produit restant dans la fiole avec les caractéristiques suivantes :

I.P. = 0 ; I.A. = 40 ; I.S. = 41 ; I.OH = 168

Compte tenu de la nature des produits identifiés par la suite et le rapport des acides : undécanoïque/phényl-2 dodécanoïque et le rapport des alcools : décanol/phényl-2 undécanol ce mélange a donc approximativement la composition suivante :

Acide phényl-2 dodécanoïque	18,0 %
Acide undécanoïque	1,5 %
Phényl-1 undécanol	65 %
Décanol-1	7 %

Anhydride carbonique dégagé : 0,538 g (théorique 0,660)

Eau : (0,5 % environ par rapport au peracide)

La *fraction acide* séparée par passage sur une colonne de carbonate de sodium sec est ensuite chromatographiée en phase gazeuse. On identifie les deux acides : undécanoïque et phényl-2 dodécanoïque. Le rapport des surfaces nous permet de calculer les proportions respectives de ces deux acides. On n'a pas pu identifier deux petits pics dont les temps de rétention sont voisins de celui de l'ester méthylique de l'acide aliphatique linéaire saturé en C_{17}.

Dans *la fraction neutre* par chromatographie en phase gazeuse, on identifie le phényl-1 undécanol et le décanol-1. Le rapport des surfaces nous permet de calculer les proportions des divers composés. On identifie en outre le phényl-undécane et le cyclohexanol en comparaison avec les produits authentiques. Notons que le phényl-1 undécanol et le phényl-undécane sont des produits préparés au laboratoire.

CONCLUSION DE LA TROISIÈME PARTIE

L'étude chimique confirme bien les résultats que nous avons trouvés dans la partie physico-chimique de notre travail. Cette dernière nous renseigne sur les structures électronique et géométrique de la molécule. Ces structures ainsi connues nous permettent d'expliquer les mécanismes réactionnels des produits obtenus.

CONCLUSION

Nous disposons actuellement de méthodes de synthèse des acides α-substitués simples, rapides et avec de bons rendements.

La méthode la plus employée jusqu'à une date récente, la synthèse malonique, pour l'obtention des acides α-substitués est relativement longue et limitée aux acides monosubstitués.

Parmi les méthodes récentes : l'action de la combinaison sodium-naphtalène dans le milieu tétrahydrofuranne et la fixation de l'acide sur un carbone éthylénique par réaction radicalaire se complètent d'une manière heureuse et permettent de préparer un très grand nombre d'acides gras α-monosubstitués ou α, α'-disubstitués.

On a ainsi obtenu les acides suivants :

- méthyl-2 dodécanoïque
- éthyl-2 décanoïque
- éthyl-2 dodécanoïque
- décyl-2 dodécanoïque
- diméthyl-2, 2 dodécanoïque
- cyclohexyl-2 dodécanoïque
- phényl-2 hexanoïque
- phényl-2 dodécanoïque
- éthyl-2 phényl-2 dodécanoïque
- diphényl-2, 2 dodécanoïque .

Les produits obtenus sont chimiquement purs et prêts à l'étude de leurs propriétés physico-chimiques et chimiques.

La réfraction moléculaire (R_M) nous permet de vérifier avec une bonne précision d'additivté de la réfraction des liaisons atomiques (R_i).

L'incrément de structure que nous avons créé sur la chaîne aliphatique de l'acide est alors aperçu au cours de l'étude de la susceptibilité diamagnétique moyenne des acides ramifiés en les comparant aux acides gras linéaires saturés.

Pour avoir une idée de l'influence des substituants sur la structure géométrique et électronique de la molécule entière. Nous avons étudié :

- les courbes de neutralisation des divers acides obtenus qui nous renseignent sur l'effet des substituants sur la fonction carboxyle.

- les spectres de résonance magnétique nucléaire qui nous permettent de connaître les perturbations électroniques créées par les radicaux sur les hydrogènes voisins de la fonction carboxyle et du substituant.

- l'anisotropie optique moléculaire apparente γ^2 de ces acides ramifiés en α et de quelques acides gras linéaires, déterminée en mesurant la diffusion Rayleigh dépolarisée. Elle nous renseigne sur la structure géométrique et sur les interactions intra et intermoléculaires. Cette dernière étude nous a donné un aperçu de la configuration géométrique de la chaîne aliphatique principale de l'acide.

Les résultats de nos mesures physiques sont ainsi applicables à la détermination de la structure des acides gras ramifiés existant dans la nature.

Pour avoir une connaissance plus élargie de l'influence des substituants sur la fonction carboxyle, l'étude des propriétés chimiques est à la fois indispensable et préférable.

L'électron célibataire créé par la rupture homolytique de la liaison O-O des peracides, dans une certaine condition opératoire, est très sensible à l'environnement électronique et géométrique du reste de la molécule.

Au cours de la préparation des peracides (avec les méthodes mises au point récémment) nous avons alors une confirmation de la structure électronique assez particulière de l'hydrogène restant placé en α de la fonction carboxyle et du groupe phényle.

La décomposition des peracides, dans un solvant non polaire à l'ébullition confirme l'hypothèse selon laquelle la réaction de décomposition de ces peracides est une réaction radicalaire. L'étape initiale est la rupture homolytique de la liaison O-O. Le radical carboxy ainsi formé est influencé par l'environnement géométrique et électronique de la molécule et la nature différente des radicaux oriente la réaction vers la formation des produits différents.

Grâce à des méthodes de synthèse récentes, à l'amélioration des anciens ou à l'existence des nouveaux appareils dont nous disposons, nous pouvons faire ainsi une étude détaillée de l'influence des substituants en α, position où la perturbation apportée par les ramifications est peut être maximum, sur la molécule entière des acides gras.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. GRÜNZWEIG - Ann. Chem., 1872, *162*, 219.

(2) E. FRANKLAND et P. DUPPA - Ann. Chem., 1866, *138*, 328.

(3) W. MARCKWALD - Ber., 1904, *37*, 349.

(4) B. BROOKS - J. amer. chem. Soc. 1911, *33*, 1762.

(5) A. CHAPMAN - J. chem. Soc., 1903, *83*, 505.

(6) V. GRAFE - Monatsh. Chem., 1912, *33*, 1393.

(7) V. GRAFE - Biochem. Z., 1915, *68*, 14.

(8) M. CONRAD - Ann. Chem., 1880, *204*, 141.

(9) A. HALLER et E. BAUER - C.R. Acad. Sci., 1909, *148*, 70.

(10) A. HALLER et E. BAUER - Ann. Chim., 1914, *1*, 5.

(11) Organic Syntheses, J. WILEY, New-York, 1925, *5*, 75.

(12) V. MEYER - Ann. Chem., 1889, *255*, 133.

(13) F. BODROUX et F. TABOURY - C.R. Acad. Sci., 1910, *150*, 531 et 1241.

(14) R. PICHARD et J. YATES - J.chem. Soc., 1909, *95*, 1017.

(15) A. HOFFMAN - J. amer. chem. Soc. 1929, *51*, 2542.

(16) R. ADAMS, W. STANLEY, S. FORD et W. PETERSON - J. amer. chem. Soc. 1927, *49*, 2934.

(17) R. ADAMS, W. STANLEY et H. STEARNS - J. amer. chem. Soc. 1928, *50*, 1475.

(18) G. YOHE et R. ADAMS - J. amer. chem. Soc. 1928, *50*, 1503.

(19) W. STANLEY, M. GAY et R. ADAMS - J. amer. chem. Soc. 1929, *51*, 1261.

(20) S. FORD et R. ADAMS - J. amer. chem. Soc., 1930, *52*, 1259.

(21) E. BROWNING, H. WOODROW et R. ADAMS - J. amer. chem. Soc. 1930, *52*, 1281.

(22) B. ARMENDT et R. ADAMS - J. amer. chem. Soc., 1930, *52*, 1289.

(23) C. GREER et R. ADAMS - J. amer. chem. Soc., 1930, *52*, 2540.

(24) T. WAGNER-JAUREGG - Z. physiol. Chem., 1937, *247*, 135.

(25) N. BUU-HOI et P. CAGNIANT - Rec. Trav. chim. Pays Bas, 1946, *65*, 246.

(26) N. BUU-HOI et P. CAGNIANT - Z. physiol. Chem., 1943, *279*, 76.

(27) N. BUU-HOI et R. RATSIMAMANGA - C.R. Soc. Biol., 1943, *137*, 369.

(28) Y. PARAF, J. DESBORDES, N. BUU-HOI et P. CAGNIANT - C.R. Soc. Biol., 1945, *139*, 863.

(29) M. SPIELMAN et R. ANDERSON - J. biol. Chem., 1936, *112*, 759.

(30) A. SHNEIDER et M. SPIELMAN - J. biol. Chem., 1942, *142*, 345.

(31) E. LEDERER, W. PORTELANCE et K. SERCH-HANSSEN - Bull. Soc. chim. 1952, p. 413.

(32) J. CASON, N. FREEMAN et G. SUMRELL - J. biol. Chem. 1951, *192*, 405 et 415.

(33) J. CASON, G. SUMRELL, N. FREEMAN, G. GILLIES et S. ELBERG - J. biol. Chem., 1953, *205*, 435.

(34) J. CASON, N. ALLINGER et G. SUMRELL - J. org. Chem., 1953, *18*, 850.

(35) J. CASON, N. ALLINGER et C. ALLEN - J. org. Chem., 1953, *18*, 857.

(36) N. POLGAR et R. ROBINSON - J. chem. Soc., 1943, p. 615.

(37) G. WEITZEL - Z. physiol. Chem., 1951, *287*, 254.

(38) S. BERGSTROM, B. BORGSTROM, N. TRYDING et G. WESTÖO - Biochem. J., 1954, *58*, 604.

(39) N. TRYDING et G. WESTÖO - Acta chem. scand., 1956, *10*, 1234.

(40) N. TRYDING et G. WESTÖO - Ark. Kemi., 1957, *11*, 313.

(41) N. TRYDING - Thèse Université Lund 1957.

(42) J. REDEL et J. COTTET - C.R. Acad. Sci., 1953, *236*, 2553.

(43) J. COTTET, S. MATHIVAT et J. REDEL - Presse méd. Fr. 1954, *62*, 939.

(44) E. SZARVASI et L. FONTAINE - Bull. Soc. chim., 1964, p. 3113.

(45) R. DELABY, R. REYNAUD et F. LILLY - Bull. Soc. chim., 1960, p. 864.

(46) RAVINA - Presse méd. Fr., 1960, p. 1700.

(47) E. SZARVASI et L. NEUVY - Bull. Soc. chim., 1962, p. 1343.

(48) S. WIDEQUIST - Swerk. Kem. Tidsk., 1943, *55*, 125.

(49) C. HAUSER et W. BRASSEN - J. amer. chem. Soc., 1956, *78*, 494.

(50) Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, Pergamon Press London, 1963, Vol. VII part. I.

(51) H. NORMANT et B. ANGELO - Bull. Soc. chim., Bull. Soc. chim., 1960, p. 354.

(52) H. NORMANT et B. ANGELO - Bull. Soc. chim., 1961, p. 1988.

(53) H. NORMANT et B. ANGELO - Bull. Soc. chim., 1962, p. 810.

(54) G. NIKISCHIN, Y. OGUIBIN et A. PETROV - Izvest. Akad. Nauk. U.R.S.S., 1961, p. 1487.

(55) G. NIKISCHIN, Y. OGUIBIN et A. PETROV - Izvest. Akad. Nauk. U.R.S.S., 1961, p. 1326.

(56) V. GRIGNARD - Ann. Chim. phys., 1901, *24*, 433.

(57) V. HANSLEY - U.S.A.P. 1936, N° 2.158.071 et 2.218.026.

(58) S. CHAIKIN et W. BROWN - J. amer. chem. Soc., 1949, *71*, 122.

(59) W. PERKIN - J. chem. Soc., 1877, *31*, 393.

(60) M. RISSING et R. ZEE - J. amer. chem. Soc., 1927, *49*, 541.

(61) J. CHAMBERLAIN, J. CHAP, J. DOYLE et L. PAULDING - J. amer. chem. Soc., 1935, *57*, 352.

(62) C. HAUSER et W. CHAMBERS - J. amer. chem. Soc., 1956, *78*, 4942.

(63) R. MEYER et C. HAUSER - J. org. Chem., 1961, *26*, 3697.

(64) K. ZEIGLER et H. OHLINGER - Leibigs Ann., 1932, *495*, 84.

(65) N. SPERBER, D. PARA et E. SCHWENK - J. amer. chem. Soc., 1948, *70*, 3091.

(66) J. CASON, G. SUMRELL et R. MICHELL - J. org. Chem., 1950, *15*, 850.

(67) C. CARTER et S. SLATER - J. chem. Soc., 1946, p. 130.

(68) B. HUDSON et C. HAUSER - J. amer. chem. Soc., 1940, *62*, 2457.

(69) Organic Syntheses, J. WILEY, New-York, 1939, tome XIX, p. 83.

(70) H. KAUFMANN, G. HINTZE et I. ROSE - Ber., 1959, *92*, 783.

(71) W. SCHLENK, J. APPENDODT, A. MICHAEL et A. THAL - Ber., 1914, *47*, 479.

(72) W. SCHLENK et E. BERGMANN - Ann. Chem., 1928, *463*, 91.

(73) N. SCOTT, J. WALKER et V. HANSLEY - J. amer. chem. Soc., 1936, *58*, 2442.

(74) J. WALKER et N. SCOTT - J. amer. chem. Soc., 1938, *60*, 951.

(75) D. LEPKIN, D. PAUL, J. TOWNSEND et S. WEISSMAN - Science 1953, *117*, 534.

(76) TING-LI-CHU et SHAN-CHI-YU, J. amer. chem. Soc., 1954, *76*, 3367.

(77) D. PAUL, D. LEPKIN et S. WEISSMAN - J. amer. chem. Soc., 1956, *78*, 116.

(78) W. URRY, F. STACEY, O. JUVELAND et C. Mc DONAL - J. amer. chem. Soc., 1953, *75*, 250.

(79) W. URRY, F. STACEY, E. HUYSER et O. JUVELAND - J. amer. chem. Soc., 1954, *76*, 450

(80) J. Von BRAUN et W. TEUFFERT - Ber. 1929. *62*, 2880.

(81) Synthèse organique Masson et Cie Paris Vol. I. p. 79.

(82) Synthèse organique Masson et Cie Paris Vol. I. p. 86.

(83) P. SABATIER et M. MURAT - C.R. Acad. Sci., 1913, *156*, 424.

(84) A. BIRCH et R. ROBINSON - J. chem. Soc., 1942, p. 488.

(85) J. CASON, N. ALLINGER et D. WILLIAMS - J. org. Chem., 1953, *18*, 842.

(86) S. STALLBERG-STENHAGEN - Ark. Kemi. Min. Geol., 1946, 23A, N°15.

(87) K. SCHULTE, W. WEISSKOFF et J. KISCHNER - Z. physiol. Chem., 1951, *288*, 69.

(88) R. PERRON, A. MATHIEU et C. PAQUOT - Bull. Soc. chem., 1962, p. 2085.

(88a) K. DENBIGH - Trans. Faraday Soc., 1940, p. 936.

(89) C. CLEMENT - C.R. Acad. Sci., 1962, *255*, 863.

(90) P. PASCAL - Ann. Chim. Phys., 1910, *19*, 5 et 70.

(91) P. PASCAL - Ann. Chim. Phys., 1912, *25*, 289 et 377.

(92) J. FARGUHARSON et M. SASTRI - Trans. Faraday. Soc., 1937, *33*, 1472.

(93) M. NEVGI - J. Univ. Bombay, 1938, *7*, 74.

(94) V. ANGUS et W. HILL - Trans. Faraday Soc., 1943, *39*, 197.

(95) J. HOARAU - Thèse Paris 1954.

(96) A. PACAULT - Thèse Paris 1946.

(97) A. PACAULT, A. VANKERKHOVEN, J. HOARAU et J. JOUSSOT-DUBIEN, J. Chim. Phys., 1952, *49*, 470.

(98) P. PASCAL, A. PACAULT et J. HOARAU - C.R. Acad. Sci., 1951, *233*, 1078.

(99) S. BROERMA - J. Chim. Phys., 1949, *17*, 873.

(100) W. ANGUS, G. LLEWELYN et G. STOOT - Trans. Faraday Soc., 1954, *50*, 1311.

(101) G. FOEX - Constantes Sélectionnées Diamag. et Paramag., Masson Paris 1957.

(102) A. PACAULT, N. LUMBROSSO et J. HOARAU - Cahiers de Phys., 1953, *43*, 54.

(103) S. BHATNAGAR, N. MATHUR et M. NEVGI - Z. phys., 1931, *69*, 373,

(104) J. HOARAU, A. PACAULT et P. PASCAL - Cahier de phys., 1956, *71*, 30.

(105) W. OSTWALD - Z. phys. Chem., 1889, *3*, 170.

(106) P. VERKADE - Rec. Trav. chim. Pays Bas, 1916, *35*, 97.

(107) G. WHITE et H. JONES - Am. chem. J., 1910, *44*, 197.

(108) W. BRIGHT et H. BRISCOE - J. phys. Chem., 1933, *37*, 787.

(109) G. HAMMOND et D. HOGLE - J. amer. chem. Soc., 1955, *77*, 338.

(110) M. NEWMAN et H. BODEN - J. amer. chem. Soc., 1961, *83*, 115.

(111) M. NEWMAN et T. FUKUNAGA - J. amer. chem. Soc., 1963, *85*, 1176.

(112) C. HOPKINS et H. BERNSTEIN - Canad. J. Chem., 1959, *37*, 775.

(113) C. HOPKINS - J. amer. Oil. chem. Soc., 1961, *38*, 664.

(114) W. STOREY - J. amer. Oil. chem. Soc., 1960, *37*, 676.

(115) D. CHAPMAN - J. chem. Soc., 1963, p. 131.

(116) J. HARLAN - J. amer. Oil. chem. Soc., 1964, *41*, 4.

(117) T. HASHIMOTO, K. NUKADA, H. SHIINA et T. TSUCHIYA - J. amer. Oil. chem. Soc., 1963, *40*, 124.

(118) R. KEUNING - Analysis and Characterization of Oil, Fats and Fatty Products, Edit. Intersciences New York 1964, Vol. I p. 309.

(119) Varian Spectra Catalogue, Vol. II, Spectre 505.

(120) L. JACKMAN - Applications of N. M. R. Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, London 1960.

(121) J. ARNOLD et M. PACKARD - J. chem. phys., 1951, *19*, 1608.

(122) U. LINDDEL et N. RAMSEY - J. chem. phys., 1951, *19*, 1608.

(123) G. MAVEL - Thèse Paris 1961.

(124) C. CLEMENT et P. BOTHOREL - J. Chim. phys., 1964, p. 878.

(125) C. CLEMENT et P. BOTHOREL - J. Chim. phys., 1964, p. 1262.

(126) C. CLEMENT et P. BOTHOREL - J. Chim. phys., 1964, p. 1282.

(127) C. CLEMENT - Thèses Bordeaux 1962 et 1965.

(128) J. PIAUD - J. Chim. phys., 1962, p. 215.

(129) A. UNANUE - Thèse Bordeaux 1962.

(130) C. CARR et B. ZIMM - J. chem. Phys., 1950, *18*, 1616.

(131) D. DANZI et N. SHEPPARD - Proc. Roy. Chem., 1953, *A216*, 247.

(131a) P. CORISH et D. CHAPMAN - J. chem. Soc. 1957, p. 1746.

(132) D. LEFORT, C. PAQUOT et J. SORBA - Bull. Soc. chim., 1959, p. 1385.

(133) D. LEFORT, J. SORBA et D. ROUILLARD - Bull. Soc. chim., 1961 p. 2219.

(134) D. LEFORT et J. SORBA - Bull. Soc. chim., 1961, p. 2373.

(135) V. VOROBIEV, D. LEFORT, J. SORBA et D. ROUILLARD - Bull, Soc. chim., 1962, p. 1577.

(136) D. SWERN - Chem. Rev., 1949, *45*, 1.

(137) L. SILBERT - J. amer. Oil chem. Soc., 1962, *39*, 480.

(138) B. PHILLIPS, P. STARCHER et B. ASH - J. org. Chem., 1958. *23*, 1823.

(139) W. PARKER, C. RICCIUTI, C. OGG et D. SWERN - J. amer. chem. Soc., 1955, *77*, 4037.

(140) M. VILKAS - Bull. Soc. chim., 1959, p. 1401.

(141) G. BRAUN - Organic Syntheses J. Wiley, New-York, Coll. Vol. I p. 431.

(142) D. SWERN, T. FINDLEY et J. SCANLAN - J. amer. chem. Soc., 1944, *66*, 1925.

(143) B. PHILLIPS, F. FROSTICK et P. STARCHER - J. amer. chem. Soc., 1957, *79*, 5982.

(144) P. STARCHER, B. PHILLIPS et F. FROSTICK - J. org. Chem., 1961, *26*, 3568.

(145) A. KERGOMARD et J. PHILLIBERT-BIGOU - Bull. Soc. chim., 1958, p. 334.

(146) L. SILBERT, E. SIEGEL et D. SWERN - J. org. Chem., 1962, *27*, 1336.

(147) D. SWERN et L. SILBERT - Anal. Chem., 1963, *35*, 880.

(148) V. GRIGNARD - Traité de Chimie Organique, Masson Paris, Tome VI, p. 732.

(149) D. SWERN, L. WITNAUER, C. EDDY et W. PARKER - J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 5537.

(150) P. GIGUERE et A. OLMOS - Canad. J. Chem., 1952, *30*, 821.

(151) T. LUONG et D. LEFORT - Bull. Soc. chim., 1962, p. 827.

(152) C. ARNAUD - Diplôme Et. Sup., Paris 1960.

(153) H. HART et D. WYMAN - J. amer. chem. Soc., 1959, *81*, 4891.

(154) L. JAFFE, E. PROSEN et M. SZWARC - J. Chem. Phys., 1957, *27*, 416.

(155) P. BARTLETT et R. HIATT - J. amer. chem. Soc., 1958, *80*, 1398.

(156) W. PARKER, L. WITNAUER et D. SWERN - J. amer. chem. Soc., 1958, *80*, 323.

(157) D. DETAR et R. LAMB - J. amer. chem. Soc., 1959, *81*, 122.

(158) T. CAMPELL et G. COPPINGER - J. amer. chem. Soc., 1952, *74*, 1469.

(159) M. KHARASH, P. PAUSON et N. NUDENBERG - J. org. Chem., 1953, *18*, 322.

(160) A. DAVIES - Organic Peroxides, Butterworths, London 1961, p. *57*.

(161) K. TOKUMARU et O. SIMAMURA - Bull. chem. Soc. Jap. 1962, *35*, 1678.

(162) A. DAVIES - Organic Peroxides, Butterworths, London 1961 p. 167.

(163) A. DAVIES - Organic Peroxides, Butterworths, London 1961 p. 139.

(164) P. BARTLETT et C. RÜCHARDT - J. amer. chem. Soc., 1960, *82*, 1756.

(165) D. WHEELER - Oil and Soap, 1932, *9*, 89.

(166) C. PAQUOT - Les méthodes d'analyses des lipides simples C.N.R.S. Paris 1962.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"LE SPECTRE DE VIBRATIONS DU GROUPEMENT CARBOXYLIQUE"

Vu et approuvé :
Paris, le 16 Septembre 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)
Dépôt légal n° 350
1965

IMPRIMERIE LOUIS JEAN - GAP